



ParisTech

PALaiseau

THESE

Présentée pour obtenir le titre de

DOCTEUR DE L'ÉCOLE POLYTECHNIQUE

Spécialité CHIMIE

Par

Elina PAYET

**Nouveaux ligands mixtes phosphorés :
synthèse, coordination et étude de réactivité**

Soutenue le 26 novembre 2010 devant la commission d'examen composée de :

Pierre Le Gendre	Professeur à l'ICMUB-Dijon	Rapporteur
Annie-Claude Gaumont	Professeur à l'ENSICAEN-Caen	Rapporteur
Gérard Buono	Professeur à l'ISM2-Marseille	Examineur
Angela Marinetti	Directrice de recherche du CNRS-ISCN-Orsay	Présidente du jury
Audrey Auffrant	Chargée de recherche du CNRS-Ecole Polytechnique	Co-directrice de thèse
Francois Nief	Directeur de recherche du CNRS-Ecole Polytechnique	Directeur de thèse
Pascal Le Floch	Directeur de recherche du CNRS-Ecole Polytechnique	Directeur de thèse

Pour mes neveux et nièces : Annaëlle, Bryan, Ulys, Julia et ma filleule Ludivine

Et les futurs enfants de la famille

Qu'ils croient toujours en leur rêve et qu'ils les réalisent.

**On maudit une épreuve, mais on ne sait pas quand elle nous arrive,
qu'elle va nous faire grandir et nous emmener ailleurs. On ne veut pas le savoir.
La douleur est trop forte pour qu'on lui reconnaisse une vertu. C'est quand la
douleur est passée, qu'on se retourne et qu'on considère, ébahi, le long chemin
qu'elle nous a fait parcourir.**

Extrait du livre « les écureuils de Central Park sont tristes le Lundi »

Katherine Pancol

REMERCIEMENTS

Les travaux présentés dans ce manuscrit ont été réalisés au Laboratoire « Hétéroéléments et Coordination » de l'Ecole Polytechnique sous la direction de Pascal Le Floch et du Dr Audrey Auffrant d'octobre 2007 à septembre 2010.

Je n'aurais jamais imaginé soutenir ma thèse sans mon directeur de thèse, Pascal Le Floch, à mes côtés. Durant ces années, sa passion pour la chimie m'a particulièrement marqué. Il m'a beaucoup appris et avait beaucoup encore à m'apprendre sur la chimie du phosphore, leur chimie de coordination. Son enthousiasme pour comprendre les résultats (pas toujours expectés) des expériences menées et son exaltation pour les rationaliser par des études théoriques (qui nous ont souvent mené à l'élucidation des résultats) m'ont profondément empreint. Enfin, sa combativité face à la maladie forge en moi de l'admiration. De là haut, s'il me voit, je tiens à le remercier pour tout ce qu'il m'a apporté et appris et pour m'avoir donné la possibilité d'effectuer mon doctorat au sein de son laboratoire.

Je tiens également à remercier Audrey Auffrant pour m'avoir suivie et encadrée pendant ces trois années. Je lui suis reconnaissante pour sa disponibilité ainsi que pour m'avoir fait profiter de ses connaissances et de ses conseils.

Je remercie également les membres de ce jury, à savoir Madame Annie-Claude Gaumon, professeur à l'ENSICAEN, Madame Angela Marinetti, Directrice du laboratoire ICSN, Monsieur Pierre Le Gendre, professeur à l'Université de Dijon et Monsieur Gérard Buono, professeur à l'ISM2 pour le temps et l'intérêt qu'ils ont accordé à mon travail.

Je remercie également François Nief, directeur de recherche au CNRS et récemment directeur du laboratoire « Hétéroéléments et Coordination » de l'Ecole Polytechnique d'avoir accepté de faire partie de mon jury mais aussi pour tout son savoir technique de synthèse et de la RMN (utile au quotidien).

Je tiens à remercier Xavier Le Goff, ingénieur d'études au CNRS, pour l'acquisition et la résolution des structures RX, pour sa patience au moment où il m'a initié à en faire. Beaucoup de mes souvenirs sont liés aux structures surprises qu'on a eu ! Je remercie également, Louis Ricard, qui a aussi résolu quelques unes de ces structures pour son savoir.

Je tiens aussi à remercier Nicolas Mézailles, directeur de recherche au CNRS, pour sa disponibilité et ses conseils pour la chimie de coordination (notamment pour les précurseurs métalliques). Sa façon de motiver toujours et toujours les troupes m'a beaucoup marqué.

Je remercie aussi Corinne Gosmini, directrice de recherche au CNRS, pour m'avoir fait profité de son savoir sur la catalyse et les zinciques.

Je remercie Duncan Carmichael, chargé de recherche au CNRS, pour tous ces discussions enrichissantes au sujet de la chimie mais aussi diverses.

Je remercie également Yves Jean pour ses conseils pour les calculs théoriques.

Je tiens aussi à remercier Martine Rouyer pour son sourire, sa bonne humeur ainsi que Anne-Florence Eyssautier pour sa disponibilité, son écoute, sa forte personnalité m'a marqué.

Ces trois années de thèse ont été marquées par de nombreuses personnes pour ne pas dire personnalités en post doc qui m'ont beaucoup apporté : leur savoir (techniques de synthèse et de caractérisation) mais aussi et surtout leur soutien, leur gaieté, leur humour et bien souvent leur amitié: Geoffroy Guillemot (GG, une pensée pour GG junior !), Denis Méry, Fabrice Bisaro (don't worry be happy !), Muriel Amatore (pause clope pour se (re)motiver mutuellement), François Jean Baptiste dit Dominique (JBDD) et Irene Resa. Merci beaucoup pour tous ces moments inoubliables.

J'ai une pensée pour les anciens doctorants : Guillaume Cortial, Yves Cabon, Matthias Blug, Jeanne-Marie Begouin (pour sa bienveillance et ces conseils de jeune docteur fort utile), Christian Klemps (mon collègue d'oligomérisation), Eric Muller (mon collègue de Lyon qui me disait souvent et me dit encore que être libre c'est souvent être seul). Je les remercie pour leur soutien, leurs conseils.

Je remercie Aurélie Escalle-Lewis, ma collègue et amie du labo 6, pour son écoute et son soutien ; Aurélien Moncomble, pour tous ces soirées à philosopher sur la vie d'une part et d'écriture du manuscrit de thèse d'autre part et aussi pour ces carrés de chocolat si réconfortants ; Aurélien Momin (Moomin) pour les discussions, son écoute et les éclats de rire (Hou la chouette) ; Romaric Houdard qui m'a fait découvrir et apprécier le « heavy metal » (Motörhead) pour sa disponibilité et sa bonne humeur ; Sophie Carencu (Miss Nano) pour son soutien, son éternel motivation quoiqu'il arrive m'a bien souvent scotché; Matthieu Demange pour sa grande gentillesse et sa sympathie.

Je remercie les « nouveaux » doctorants qui bien souvent m'ont rendu la vie plus agréable : Elsa Martinez-Aripe, Stéphanie Labouille, Hadrien Heuclin, Phillippe Ribagnac, Marie Fustier, Phuong Ahn, Juliette Berthe, Emmanuel Nicolas. Je leur souhaite que de la réussite.

Si j'ai passé la plupart de mon temps au laboratoire pendant cette thèse (et dans le RER B !), je ne serai jamais arrivé jusqu'au bout sans le soutien inébranlable de nombreuses personnes extérieurs à cette environnement : des ami(e)s fidèles qui m'ont

soutenu et qui me soutiennent encore dans ce que j'entreprends. Je tiens alors à les remercier: à Emmanuelle (Manu) qui depuis la première année de fac à la Réunion est ma principale supportrice ! (la race Payet i baisse pas les bras !) ; Sandrine qui plein de fois à écouter mes maux et jusqu'à bien tard dans la nuit et m'a donné de nombreux conseils forts utiles ; Sandra qui m'a toujours soutenu depuis ma première année en métropole où on s'est rencontré (tous les bons cafés et diverses gourmandises grignotées au Starbucks !) ; Hodney mon binôme de choc de tous les travaux pratiques depuis la licence pour sa patience (lors de TP) et son soutien dans les moments difficiles (tchembé red pa moli me disait il !) ; Juliette, amie avec qui les révisions pour les partiels n'étaient pas une corvée mais bien un plaisir autour d'un café et des dinosaures ; Grégory véritable soutien notamment en master II qui m'a aidé à avancer ; Stéphanie, Déborah et Gaëtan pour les soirées, les repas conviviaux et forts sympathiques pour leur appui.

Je ne saurais terminer sans remercier mon principal soutien depuis que je suis née : ma famille. D'abord, je remercie mon père Volcy et ma mère Suzelle de m'avoir laissé faire ce que j'aime, pour toutes les valeurs qu'ils m'ont transmises à savoir le travail, la tolérance, le courage et surtout la persévérance malgré les aléas de la vie. Mes grandes sœurs Patricia (Ti cia) et Geneviève (Dada) ainsi que mes grands frères Johan et Wilfrid (ti fouine) pour leur soutien et leurs conseils de grand. Malgré les 11 000 km qui nous séparent, savoir qu'ils me soutiennent dans ce que j'entreprends m'aide fortement à avancer. Je terminerai par avoir une profonde pensée pour mon grand père Eustache qui je sais veille sur moi.

AVANT PROPOS

Les travaux présentés dans ce manuscrit ont été réalisés au Laboratoire Hétéroéléments et Coordination de l'Ecole Polytechnique sous la direction de Pascal Le Floch et du Dr Audrey Auffrant d'octobre 2007 à septembre 2010.

Ce manuscrit est composé de deux parties, chacune divisée en trois chapitres.

La notation des références bibliographiques est indépendante d'un chapitre à l'autre. Il en est de même pour la numérotation des schémas, des figures et des tableaux.

Les molécules synthétisées sont numérotées en continu en chiffre arabe, les molécules issues de la littérature sont nommées par des lettres de l'alphabet et indexé d'un numéro dépendant du chapitre.

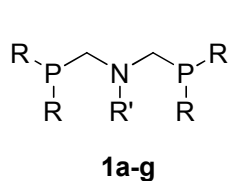
Les analyses cristallographiques par diffraction des rayons X ont été effectuées par le Dr Xavier Le Goff au sein du laboratoire. Dans les représentations ORTEP des analyses cristallographiques, les ellipsoïdes thermiques sont dessinées au niveau de probabilité de 50%.

En annexe, y figurent les fichiers .rtf des structures RX et les fichiers des calculs DFT.

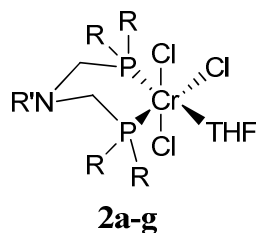
Imagier

Partie I :

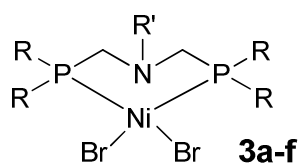
Chapitre 1 :



R= Ph, R'= *i*-Pr **1a**
 R= Ph, R'= *t*-Bu **1b**
 R= Ph, R'= Ph **1c**
 R= Cy, R'= *i*-Pr **1d**
 R= Cy, R'= *t*-Bu **1e**
 R= Cy, R'= Ph **1f**
 R= *n*-Bu, R'= *i*-Pr **1g**

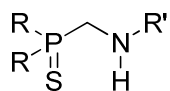
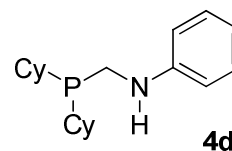
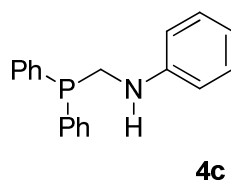
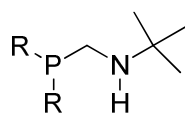


R= Ph, R'= *i*-Pr **2a**
 R= Ph, R'= *t*-Bu **2b**
 R= Ph, R'= Ph **2c**
 R= Cy, R'= *i*-Pr **2d**
 R= Cy, R'= *t*-Bu **2e**
 R= Cy, R'= Ph **2f**
 R= *n*-Bu, R'= *i*-Pr **2g**



R= Ph, R'= *i*-Pr **3a**
 R= Ph, R'= *t*-Bu **3b**
 R= Ph, R'= Ph **3c**
 R= Cy, R'= Ph **3f**

Chapitre 2 :



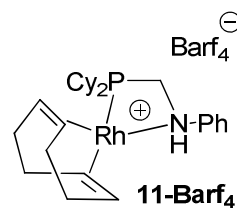
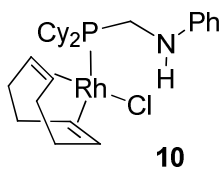
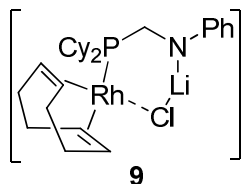
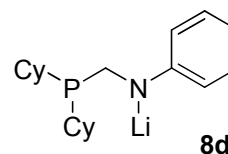
R= Ph, R'= *t*-Bu **5a**
 R= Cy, R'= *t*-Bu **5b**
 R= Ph, R'= Ph **5c**
 R= Cy, R'= Ph **5d**

6a $Ph_2P(S)CH_3$

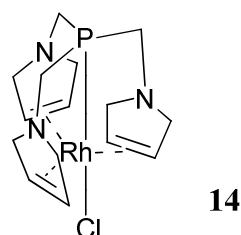
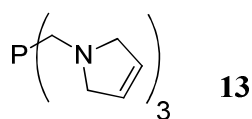
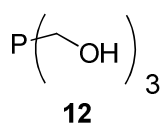
6b $Cy_2P(S)CH_3$

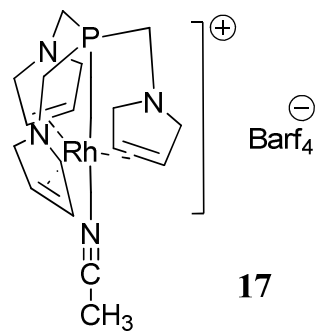
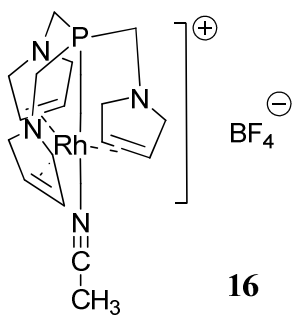
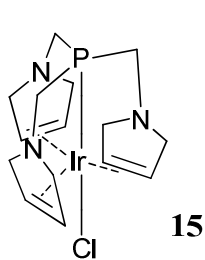
7a Ph_2PCH_3

7b Cy_2PCH_3



Chapitre 3 :

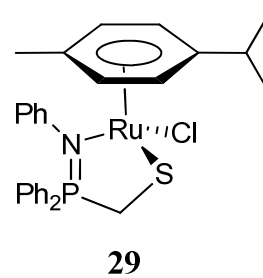
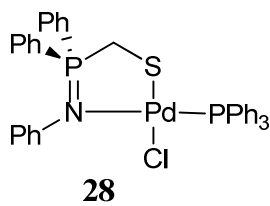
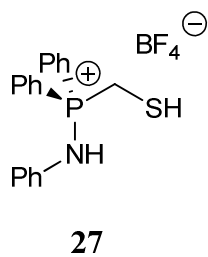
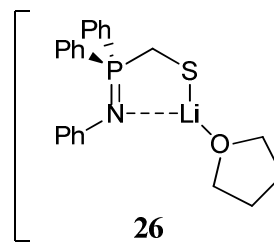
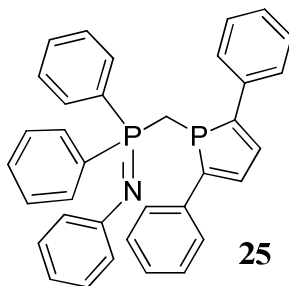
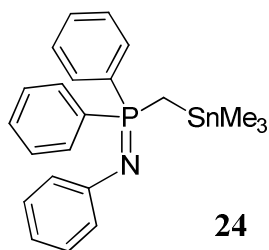
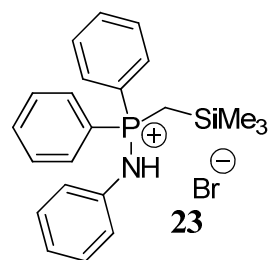
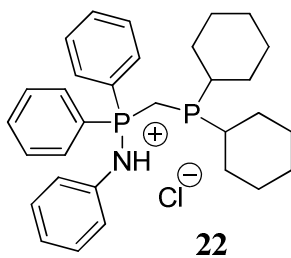
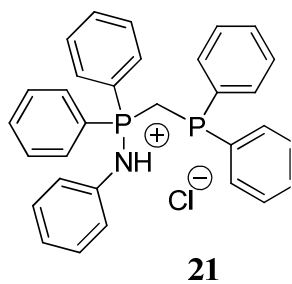
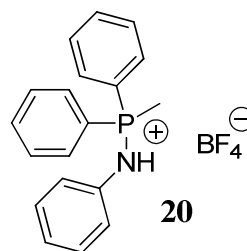
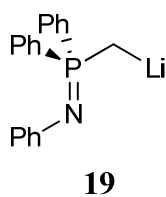




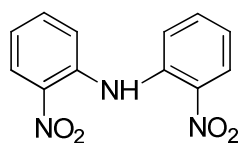
Partie II :

Chapitre 1 :

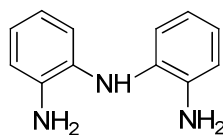
18 $[\text{PPh}_3\text{-NHPh}]^+ [\text{Br}]^-$



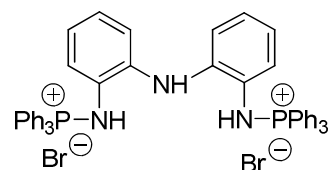
Chapitre 2 :



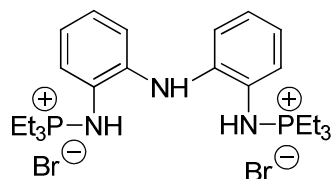
30



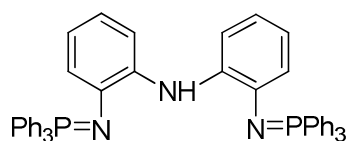
31



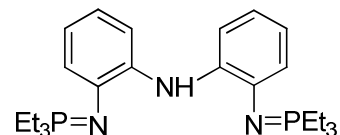
32



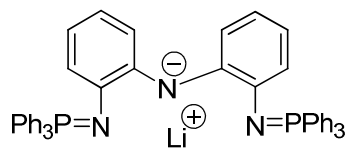
33



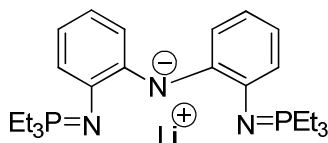
34



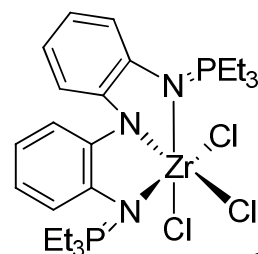
35



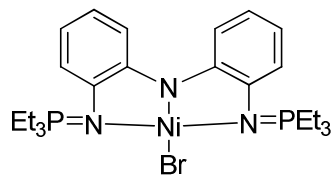
36



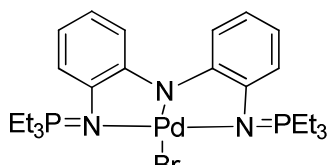
37



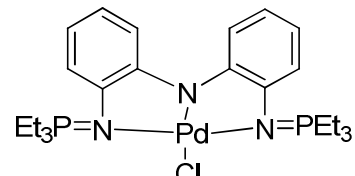
38



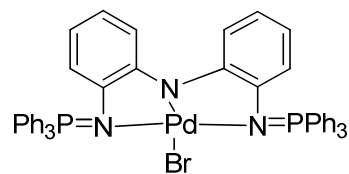
39



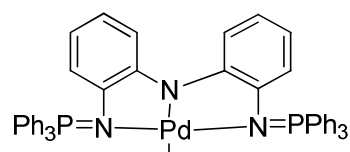
40



40'

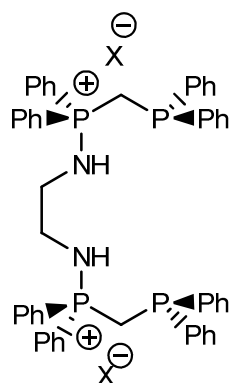


41

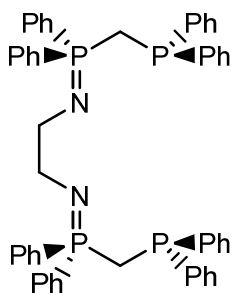


41'

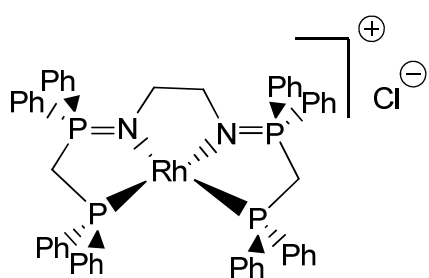
Chapitre 3 :



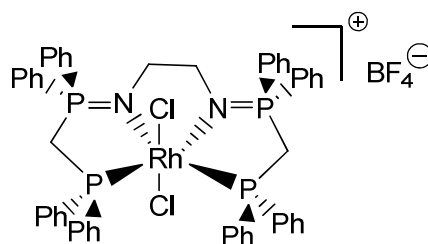
42-(HX)₂



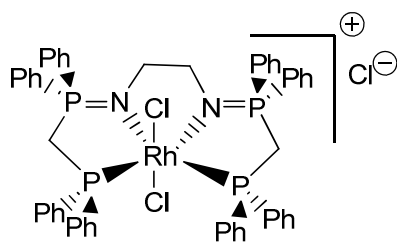
43



44



46



47

Abréviations utilisées

Å : Angström	RMN : Résonance Magnétique Nucléaire
C₄ : butène	RX : rayons X
C₆ : hexène	TON : turn-over number
C₈ : octène	TOF : turn-over frequency
°C : degrés Celsius	TMS : triméthylsilyle
Cp : cyclopentadiényl	
COD : cyclooctadiène	
COE : cyclooctène	
CPG : Chromatographie en phase gazeuse	
δ : déplacement chimique (en ppm)	
DABCO : 1,4-diazabicyclo[2.2.2]octane	
DBU : 1,8-diazabicyclo[5.4.0]undec-7-ène	
DFT : théorie de la densité fonctionnelle	
DME : 1,2-diméthoxyéthane	
DPPM : bis(diphénylphosphino)méthane	
Et : Ethyle	
équiv. : équivalent	
<i>i</i>-Bu : iso-butyle	
<i>i</i>-Pr : iso-propyle	
KHMDS : hexaméthylidisilazane de potassium	
LAO : alpha oléfines linéaires	
LDA : diisopropylamidure de lithium	
MAO : méthylaluminoxane	
Me : Méthyle	
Mes : Mésityl	
<i>n</i>-Bu : n-butyle	
NBO : Orbitales de liaisons naturelles	
Ph : Phényle	
ppm : partie par million	
t.a. : température ambiante	
<i>t</i>-Bu : tert-butyle	
THF : tétrahydrofurane	

PUBLICATIONS

Ce travail a donné lieu aux publications suivantes :

1. *PCNCP Ligands in the Chromium-Catalyzed Oligomerization of ethylene-Tri vs Tetramerization*
C. Klemps, E. Payet, L. Magna, L. Saussine, X. Le Goff, P. Le Floch, *Chem. Eur. J.*, **2009**, 15, 33, 8259-8268
2. *Phosphine- and thiophosphorane-amine ligands: lithiation and coordination to Rh(I)*
E. Payet, A. Auffrant, X. Le Goff, P. Le Floch, *J. Organomet. Chem.*, **2010**, 1499-1506
3. *Facile synthesis of bifunctional ligands using $\text{LiCH}_2\text{PPh}_2=\text{NPh}$ obtained to $\text{PPh}_3=\text{NPh}$*
P.A. Thi-Cao, E. Payet, A. Auffrant, X. Le Goff, P. Le Floch, *Organometallics*, **2010**, 3991-3996
4. *Iminophosphorane based $[\text{P}_2\text{N}_2]$ rhodium complexes: synthesis, reactivity study and a catalytic application*
A. Buchard, E. Payet, A. Auffrant, X. Le Goff, P. Le Floch, *New J. Chem.*, **2010**, 34, 12, 2943-2949

Sommaire

PARTIE 1 : Ligands mixtes alpha-P,N

Chapitre 1 : Ligands bidentes PCNCP : complexes de chrome et de nickel et application en oligomérisation

A. Introduction	31
A.1. L'oligomérisation de l'éthylène.....	31
A.2. Les catalyseurs à base de chrome.....	34
A.2.1. Les catalyseurs de chrome efficaces en trimérisation	34
A.2.2. Les catalyseurs de chrome efficaces en tétramérisation.....	47
A.3. Les catalyseurs de nickel efficace en dimérisation	49
A.3.1. Les ligands de type (P,O) et (N, O)	49
A.3.2. Les ligands bidentes et multidentes de type (N, N)	51
A.3.3. Les ligands bidentes de type (P,N) et (P,P).....	53
B. Synthèse des ligands PCNCP : complexes de chrome et de nickel et application en oligomérisation.....	55
B.1. Synthèse des ligands PCNCP	55
B.2. Coordination au chrome(III) et au nickel (II)	57
B.2.1 Coordination au chrome	57
B.2.2. Coordination au nickel	58
B.3. Application en oligomérisation	61
B.3.1. Les complexes du chrome : tri- vs tétramérisation.....	61
B.3.2. Les complexes du nickel : dimérisation.....	62
C. Etude Mécanistique/complexe de chrome	64
C.1. Mécanisme métal-hydrure/Cossee-Arlman.....	64
C.2. Mécanisme par métallacycle.....	66
C.3. Degré d'oxydation du Chrome	67
C.4. Etudes mécanistiques des systèmes PCNCP-Chrome	67
D. Conclusions	78
E. Bibliographie.....	80

Chapitre 2: Ligands phosphines PCNH et thiophosphoranes P(S)CNH: synthèse et coordination

A.Introduction	87
A.1. Les ligands mixtes P/N alkyles.....	87
A.2. Les ligands mixtes P/N phényles	91
A.3. Les ligands mixtes P/N phényles/alkyles.....	94
B. Synthèse des ligands PCNH et P(S)CNH.....	96
B.1. Synthèse des ligands PCNH	96
B.2. Synthèse des ligands P(S)CNH	97
B.3. Lithiation et étude théorique	98
C. Coordination au Rhodium	103
D. Conclusions	108
E. Bibliographie.....	110

Chapitre 3: Ligand tétradente phosphine-alcène: synthèse et coordination

A.Introduction	115
B. Synthèse du ligand	124
C.Coordination et réactivité	125
D. Conclusion et perspectives	130
E. Bibliographie.....	132

PARTIE 2: Ligands mixtes à base d'iminophosphorane

Introduction à la fonction iminophosphorane

A.Synthèse des iminophosphoranes	139
A.1.Méthode de Staudinger	139
A.2. Méthode de Kirsanov	141
A.3. Autre méthode.....	142
B.Propriétés de la fonction iminophosphorane	142
B.1. Aspects structuraux.....	143
B.2.Aspects électroniques	144
C.Réactivité en chimie organique.....	145
C.1.Basicité	146

C.2. Réaction d'aza-Wittig	147
C.3. Autres réactivités	150
D. Objectifs du travail	151
E. Bibliographie	152
<i>Chapitre 1: Nouvelle stratégie de synthèse de ligands mixtes iminophosphorane et coordination</i>	
A. Introduction	157
B. Synthèse des ligands	163
C. Coordination du thiolate	168
D. Conclusion	170
E. Bibliographie	172
<i>Chapitre 2: Ligands pinceurs tridentes iminophosphoranes-amidure: synthèse et coordination</i>	
A. Introduction	177
A.1. Ligands pinceurs XCX (C benzène), X=P, O, N, S	177
A.1.1. Ligands pinceurs PCP	177
A.1.2. Ligands pinceurs PCO et PCN	179
A.1.3. Ligands pinceurs NCN	180
A.1.3. Ligands pinceurs SCS	181
A.1.4. Ligands pinceurs CCC	182
A.2. Ligands pinceurs XNX (N pyridine), X=P, O, N, S	182
A.2.1. Ligands pinceurs CNC	182
A.2.2. Ligands pinceurs PNN	183
A.2.3. Ligands pinceurs PNP	184
A.2.4. Ligands pinceurs NNN	185
A.3. Ligands pinceurs XPX (P : phosphinine), X=S	187
A.4. Ligands pinceurs XCX (C : alkyle), X= P, S, N	187
A.4.1. Ligands pinceurs PCP	187
A.4.2. Ligands pinceurs SCS	188
A.4.3. Ligands pinceurs NCN	188
A.5. Ligands pinceurs XNX (N : amine, amidure), X= P, C,	189

A.5.1. Ligands pinceurs NNN	189
A.5.2. Ligands pinceurs CNC	189
A.5.3. Ligands pinceurs PNP	190
A.5.4. Ligand pinceur NNN	194
B.Synthèse du ligand NNN.....	195
C.Coordination.....	203
D.Conclusions	209
E.Bibliographie.....	211
<i>Chapitre 3: Ligand mixte tétradente P₂N₂: synthèse, coordination et catalyse</i>	
A.Introduction	217
B.Synthèse de ligands P ₂ N ₂	224
B.1. Cas de la diaminobenzène.....	224
B.2. Cas de diamines flexibles	225
C.Coordination.....	228
D.Application en catalyse d'hydrogénation par transfert d'hydrure	237
D.1. Rappel	237
D.2. Tests catalytiques.....	238
E.Conclusions.....	240
F.Bibliographie.....	242
<i>Conclusion</i>	243
<i>Partie expérimentale</i>	
A.Conditions générales.....	251
A.1. Procédures de synthèse	251
A.1.1. Solvants et conditions expérimentales	251
A.1.2. Précurseurs métalliques et autres réactifs	251
A.2. Techniques de caractérisation	252
A.2.1. Spectroscopie RMN	252
A.2.2. Diffraction des rayons X	252
A.2.3. Les analyses élémentaires.....	252

A.2.4. Les analyses par spectrométrie de masse.....	252
A.2.5. Chromatographie en Phase gazeuse.....	253
A.2.6. Détails théoriques	253
B. Modes opératoires	253
B.1. Partie 1	253
B.1.1. Chapitre 1	253
B.1.2. Chapitre 2	259
B.1.3. Chapitre 3	268
B.2. Partie 2	271
B.2.1. Chapitre 1	271
B.2.2. Chapitre 2	280
B.2.3. Chapitre 3	290
C. Bibliographie	294
ANNEXE.....	297

PARTIE I : Ligands mixtes alpha-P, N

CHAPITRE I :

Ligands bidentés PCNCP, complexes de chrome et de nickel :
application en oligomérisation de l'éthylène

A. Introduction

L'un des objectifs de cette thèse était d'évaluer de nouveaux ligands hétéroatomiques dans la réaction d'oligomérisation de l'éthylène. Avant de présenter les résultats qu'on a obtenu, il sera présenté ci-dessous un état des lieux des systèmes efficaces en oligomérisation de l'éthylène.

A.1. L'oligomérisation de l'éthylène

L'éthylène (C_2H_4) constitue aujourd'hui un produit clé de la chimie industrielle. Originellement, obtenu par hydrogénation partielle de l'acétylène, ou par la déshydratation de l'éthanol, il est aujourd'hui majoritairement produit par le vapocraquage d'hydrocarbures saturés lors du raffinage du pétrole.¹ Il est utilisé en majorité pour la production de polymères thermoplastiques.² En effet, il constitue le matériel de départ pour la synthèse de polyéthylène de basse densité (LDPE : low-density polyethylene), de polyéthylène de basse densité linéaire (LLDPE : linear low-density polyethylene) et de polyéthylène de haute densité (HDPE : high-density polyethylene). La production de ces deux derniers se fait par copolymérisation de l'éthylène avec des alpha oléfines linéaires (LAO) telle que le but-1-ène, l'hex-1-ène et l'oct-1-ène.³ Ces oligomères courts sont également des produits importants dans la production de détergents, de lubrifiants synthétiques, d'amines alkyles et d'alcools plastifiants suivant leur longueur de chaîne.³ (*Tableau 1*)

Longueur de chaînes	Applications
C_4-C_8	Copolymères (HDPE, LLDPE), additifs de lubrifiants (oxo-alcools)
C_6-C_{10}	Alcools plastifiants, lubrifiants synthétiques
$C_{12}-C_{18}$	Alcools détergents
$C_{16}-C_{18}$	Amines
C_{30}^+	Lubrifiants

Tableau 1: Utilisation des alphas oléfines linéaires

Aujourd'hui, la majorité des LAO est produite par des processus d'oligomérisation catalysés par des métaux de transition dont le développement date des années 50.

¹ K. Weissmehl, H. J. Arpe, *Industrial Organic Chemistry*, 4ème Ed, Wiley-VCH, Weinheim, Germany, **2007**, p. 59

² H. A. Wittcoff, B. G. Reuben, J. S. Plotkin, *Industrial Organic Chemicals*, 2ème Ed., John Wiley and Sons, Hoboken, New Jersey, **2004**

³ D. Vogt, *Applied Homogeneous Catalysis with Organometallic Compounds (Vol. 1)*, (Eds.: B. Cornils, W. A. Herrmann), Wiley-VCH, New York, **2002**, pp. 245

Cette réaction a été découverte en 1952 par K. Ziegler⁴ et son équipe lors d'une polymérisation de l'éthylène catalysée par des tris(alkyle) d'aluminium AlR_3 : réaction appelée « *Aufbaureaktion* » commercialisée aujourd'hui par Gulf Oil⁵ (procédé Chevron) et Ethyl Corporation⁶ (procédé Ineos) (Tableau 2). En effet, ils ont observé que l'ajout de sels de nickel à la « *Aufbaureaktion* » changeait la nature du produit obtenu, conduisant non plus à des chaînes longues mais à du but-1-ène.^{7,8} Décrite dans la littérature comme le « nickel effect »,⁹ cette découverte a marqué le début du développement de nombreux catalyseurs au nickel pour la catalyse homogène d'oligomérisation de l'éthylène. C'est dans les années 80 que Wilke¹⁰ et son équipe ont observé pour la première fois le rôle du ligand sur la sélectivité des réactions catalysées par le nickel. Différents ligands bidentes PNO ont été alors développés. En particulier, Keim¹¹ de la compagnie Shell Oil a montré l'intérêt de ces ligands associés au nickel pour l'oligomérisation de l'éthylène, ce procédé est connu sous le nom de procédé SHOP (Shell Higher Olefin Process) (Tableau 2).

Compagnie/Procédé	Système catalytique	Produits de distribution
Ethyl Corporation/ Procédé Ineos (procédé Ziegler stœchiométrique) Gulf Oil/ Procédé Chevron-Phillips/ (procédé Ziegler catalytique)	Et_3Al Et_3Al	Pseudo-Poisson Schulz-Flory
Shell Oil Company/Procédé SHOP	Ni-phosphine-énolate complexe	Schulz-Flory

Tableau 2: Procédés industriels d'oligomérisation d'éthylène¹²

Les procédés Ineos et Chevron-Phillips sont des procédés de type Ziegler (*Schéma 1*) c'est-à-dire correspondants à l'insertion de l'éthylène dans des espèces tris(alkyle)aluminium.

⁴ K. Ziegler et coll., *Angew. Chem.* **1952**, 64, 323

⁵ H. B. Fernald, B. H. Gwynn, A. N. Kresge, DE patent 1443927, **1961** (Gulf Res. Dev. Co.)

⁶ C. L. Lanier, US patent 3906053, **1975** (Ethyl Corporation)

⁷ K. Ziegler, H. G. Gellert, H. Martin, K. Nagel, J. Schneider, *Liebigs Ann.* **1954**, 589, 91.

⁸ a) K. Ziegler, E. Holzkamp, H. Breil, H. Martin, *Angew. Chem.* **1955**, 67, 426 b) K. Ziegler, *Angew. Chem.* **1955**, 67, 541


⁹ K. Fischer, K. Jonas, P. Misbach, R. Stabba, G. Wilke, *Angew. Chem.-Int. Ed. Engl.* **1973**, 12, 943.

¹⁰ a) G. Wilke, *Angew. Chem.* **1988**, 100, 189 b) G. Wilke, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1988**, 27, 185

¹¹ a) W. Keim, *Angew. Chem.* **1990**, 102, 251, *Angew. Chem.-Int. Ed. Engl.* **1990**, 29, 235. b) W. Keim, *Organometallics*, **1986**, 5, 2356 c) S. R. Baur, H. Chung, P. W. Glockner, W. Keim, H. van Zwet, US patent 3635937, **1972** (to Shell Dev. Co.)

¹² H.-G. Elias, *Macromolecules*, **2005**, vol. 1, pp. 290.

Le procédé Chevron est un procédé en une étape où l'agrandissement de chaînes et l'élimination se font simultanément dans le même réacteur. Il présente cependant l'inconvénient d'utiliser des sels d'aluminium en quantité stœchiométrique. Le procédé Ineos combine quant à lui des réactions stœchiométriques à des réactions catalytiques qui génèrent une distribution d'alpha oléfines de longueurs différentes avec des maxima en C₆ et C₈.



$R_1 = \text{Ph}, \text{CH}_3$
 $R_2 = \text{H}, \text{Ph}$
 $L = \text{PPh}_3$

Cependant, la majorité de ces procédés conduisent à une distribution mathématique d'alpha-oléfines (distribution Schulz-Flory ou Poisson) et nécessitent donc une étape de séparation complexe et coûteuse (*Figure 2*).³ C'est pourquoi, le développement de nouveaux systèmes catalytiques efficaces et sélectifs permettant de produire à partir d'éthylène spécifiquement une alpha-oléfine est un sujet de grand intérêt d'un point de vue académique et industriel.

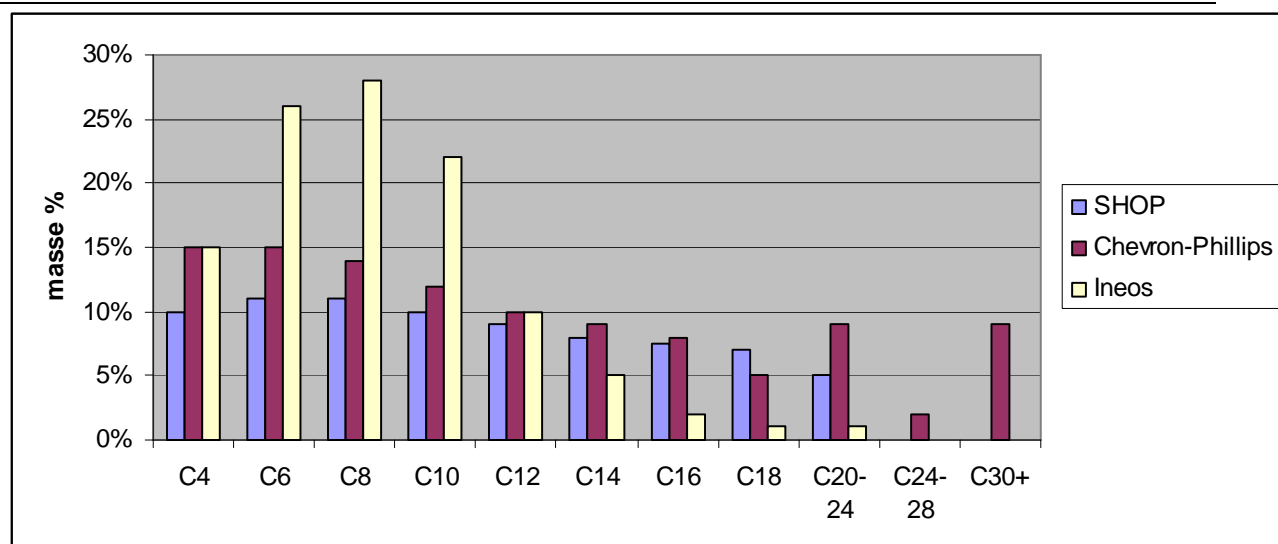


Figure 2: Distribution mathématique des LAO des trois procédés

Concernant la nature du métal, des systèmes catalytiques à base de titane, de nickel et de chrome sont les plus souvent employés en oligomérisation sélective d'éthylène et un nombre limité de catalyseurs employant le tantale ou le vanadium ont été aussi décrits. En raison de la diversité des brevets et des publications à ce sujet, il est difficile de faire un état des lieux complet des recherches dans ce domaine. Cependant, une excellente revue a déjà été reportée par Dixon et son équipe.¹³ Il sera présenté ci-dessous uniquement des systèmes catalytiques sélectifs à base de chrome d'une part et du nickel d'autre part puisque ce sont les métaux étudiés dans ce chapitre.

A.2. Les catalyseurs à base de chrome

A.2.1. Les catalyseurs de chrome efficaces en trimérisation

Le potentiel des complexes du chrome en oligomérisation de l'éthylène a été découvert par Manyik¹⁴ et son équipe pour Union Carbide Corporation en 1977. En effet, ils ont observé lors de la polymérisation de l'éthylène avec un complexe de chrome(III)-tris(2-éthylhexanoate)) ($\text{Cr}(\text{2-EH})_3$) activé par le triisobutylaluminium partiellement hydrolysé (PIBAO), la formation dans le milieu réactionnel du hex-1-ène qui par la suite copolymérise avec l'éthylène pour former un polymère portant des terminaisons butyles. Les analyses de la fraction liquide révèlent la présence de but-1-ène, d'hex-1-ène, d'oct-1-ène et de déc-1-ène, le hex-1-ène étant l'oligomère le plus abondant dans cette fraction. Ce résultat marque le début

¹³ J. T. Dixon, M. J. Green, F. M. Hess, D. H. Morgan, *J. Organomet. Chem.* **2004**, 689, 3641.

¹⁴ a) R. M. Manyik, W. E. Walker, T. P. Wilson, *J. Catal.*, **1977**, 47, 197. b) R. M. Manyik, W. E. Walker, T. P. Wilson, US patent 330058, **1967** (Union Carbide Corporation)

du développement et l'évaluation en oligomérisation de systèmes employant le chrome comme source métallique et des ligands hétéroatomiques.

A.2.1.1. Les ligands aromatiques

a) Les ligands pyrrolyles

Dans ce domaine, le système catalytique de Phillips Petroleum découvert par Reagan¹⁵ est particulièrement important car il s'agit du premier système sélectif à plus de 90% en hex-1-ène. Le système emploie le CrCl_3 ou le CrCl_2 , le sodium pyrrolide comme ligand, le triéthylaluminium (TEA) comme activateur et un donneur d'électron comme le tétrahydrofurane (THF). En effet, malgré la tendance des composés pyrrolyle-métaux de transition à former des polymères inorganiques difficiles à analyser, Reagan a entrepris d'isoler et caractériser quelques complexes pyrrolyle-chrome. En jouant sur la stœchiométrie Cr(II) ou Cr(III)/sodium pyrrolide, il a pu isoler quelques clusters et les évaluer en catalyse d'oligomérisation de l'éthylène à 90°C, sous 38 bars d'éthylène en activant avec 25 équivalents de triéthylaluminium (TEA).¹⁶ La sélectivité et l'activité sont dépendantes de la nature même des clusters impliqués. Quelques années plus tard, ils ont montré qu'il était possible de préparer un catalyseur actif sans utiliser des complexes pyrrolyle-chrome prédéfinis comme précurseur.¹⁷ Ainsi, un catalyseur actif en trimérisation a été formé *in-situ* en utilisant directement le Cr(2-EH)_3 comme source de chrome, un ligand pyrrole et le triéthylaluminium (TEA) comme co-catalyseur dans un solvant apolaire tel que le méthyl cyclohexane ou le toluène. Finalement, le système le plus efficace s'est avéré être le système employant le 2,5-diméthylpyrrole **A₁** (DMP) comme ligand et deux dérivés d'aluminium comme co-catalyseur : le triéthylaluminium (TEA) et le chlorure de diéthylaluminium (Schéma 2).¹⁸

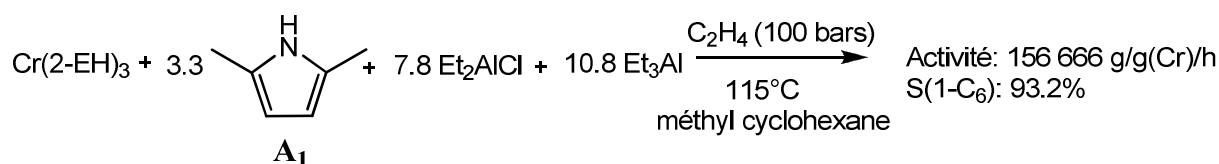


Schéma 2: Catalyseur à base du diméthylpyrrole/Phillips Petroleum

¹⁵ a) W. K. Reagan, EP patent 0417477, **1991** (Phillips Petroleum Company) b) W. K. Reagan, T. M. Pettijohn, J. W. Freeman, US patent 5523F507, **1996** (Phillips Petroleum Company)

¹⁶ W. K. Reagan, *Symp. Prepr. Conv. Lights Olefins, Div. Pet. Chem. Am. Chem. Soc.* **1989**, 34, 583.

¹⁷ W. K. Reagan, J. W. Freeman, B. K. Conroy, T. M. Pettijohn, E. A. Benham, EP patent 0608447, **1994** (Phillips Petroleum Company)

¹⁸ a) R. D. Knudsen, J. W. Freeman, M. E. Lashier, US patent 5563312, **1996** (Phillips Petroleum Company) b) J. W. Freeman, J. L. Buster, R. D. Knudsen, US patent 5856257, **1999** (Phillips Petroleum Company) c) W. K. Reagan, J. W. Freeman, B. K. Conroy, T. M. Pettijohn, E. A. Benham, EP patent 5451645, **1995** (Phillips Petroleum Company)

Un grand nombre de compagnie a repris alors les recherches sur ces systèmes catalytiques à base de dérivés pyrroliques mais la société de Mitsubishi y a apporté la contribution la plus significative dans ce domaine. Ils ont découvert que l'ajout d'un acide de Lewis non coordonnant tels que $B(C_6F_5)_3$ au système catalytique de Phillips Petroleum augmentait significativement l'activité.¹⁹ Ils ont aussi montré que l'addition de composés chlorés tels que l'hexachloroéthane (C_2Cl_6) au système $Cr(2-EH)_3$, DMP **A₁** et TEA conduit à un système catalytique très actif pour la production d'hex-1-ène avec 95.4% de sélectivité et une activité de $3,78 \times 10^6 \text{ g.g(Cr)}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$ (Schéma 3).²⁰

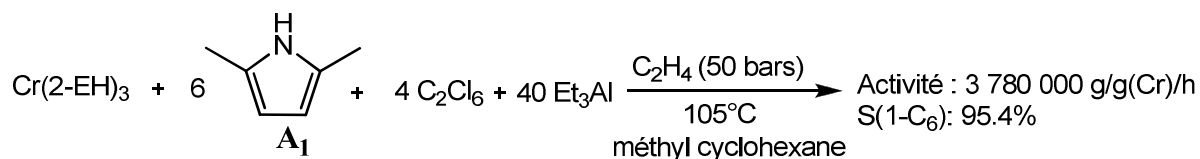


Schéma 3: Catalyseur à base de diméthylpyrrole/Mitsubishi Chemical Corporation

Récemment Jabri et ses collaborateurs ont étudié des ligands pyrroles encombrés tels que le 2,3,4,5-tétrahydro-1*H*-carbazole **A₁**.²¹ La coordination au précurseur $[CrCl_3(THF)_3]$ d'une part et la coordination au $[Cr(III)\text{-octanoate}]$ d'autre part en présence de Et_2AlCl ou de Et_3Al a mené à deux complexes différents : l'un de $Cr(II)$ **A₁^a** et l'autre de $Cr(I)$ **A₁^b** qui ont des activités différentes en oligomérisation (Schéma 4). En effet, dans les mêmes conditions expérimentales, le complexe **A₁^a** est exclusivement actif en polymérisation alors que le complexe **A₁^b** conduit sélectivement à du hex-1-ène à plus de 93%.

¹⁹ E. Tanaka, H. Urata, T. Oshiki, T. Aoshima, R. Kawashima, S. Iwade, H. Nakamura, S. Katsuki, T. Okanu, EP patent 0611743, **1994** (Mitsubishi Chemical Corporation)

²⁰ Y. Araki, H. Nakamura, Y. Nanba, T. Okanu, US patent 5856612, **1999** (Mitsubishi Chemical Corporation)

²¹ A. Jabri, C. B. Mason, Y. Sim, S. Gambarotta, T. J. Burchell, R. Duchateau, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **2008**, 47, 9717

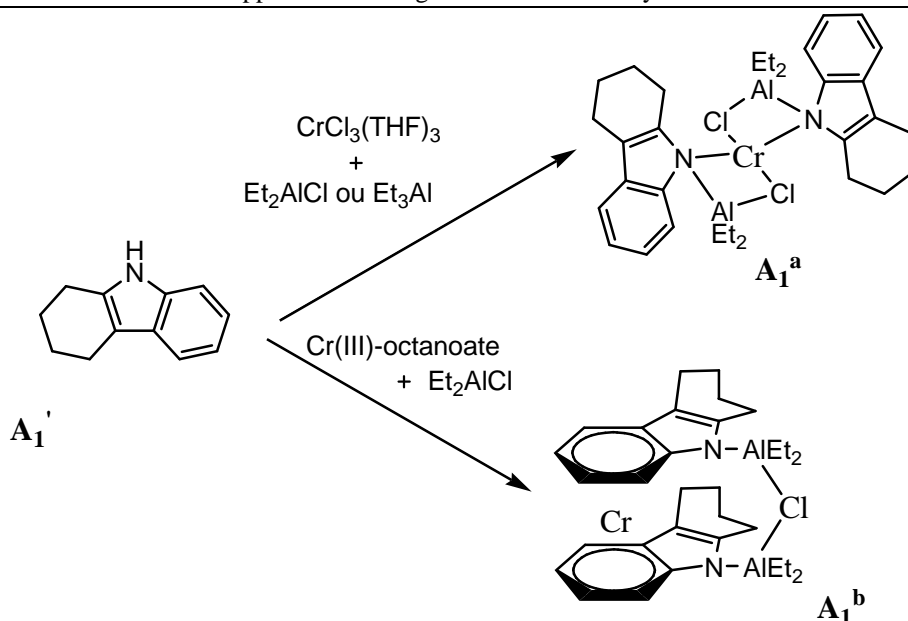


Schéma 4: Catalyseur à base de pyrrole encombré

En raison du succès du système de Phillips Petroleum, d'autres complexes de chrome comportant des ligands hétérocycliques, semblables au pyrrole, ont été développés.

b) Les ligands maléimidyles

Aoyama et son équipe (Tosoh Corporation) sont les premiers à utiliser le maléimide comme ligand du chrome dans l'oligomérisation de l'éthylène.²² Comme le système de Phillips, ce système catalytique est basé sur trois composantes : $\text{Cr}(\text{2-EH})_3$, le maléimide **B₁** : le (1*H*-pyrrole-2,5-dione) et des alkyles aluminium comme activateur (Schéma 5). Ils ont alors démontré comme dans le cas du catalyseur de Phillips que le chlorure de diéthylaluminium augmentait l'activité et la sélectivité. Néanmoins, leur système est moins sélectif que celui de Phillips et est donc moins intéressant d'un point de vue commercial.

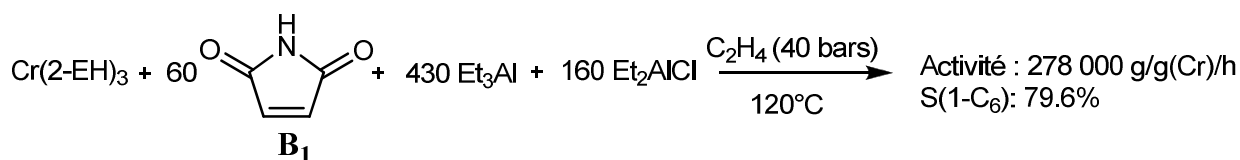


Schéma 5: Catalyseur à base de maléimide/Tosoh Corporation

²² T. Aoyama, H. Mimura, T. Yamamoto, M. Oguri, Y. Koie, JP patent 09176299, **1997** (Tosoh corporation),

c) Les ligands cyclopentadiényles

Les ligands cyclopentadiényles très utilisés en catalyse de polymérisation²³ ont fait également l'objet d'études pour des applications en oligomérisation. L'introduction de substituants π accepteur encombrant sur le cycle cyclopentadiène a ainsi conduit à des systèmes efficaces en trimérisation de l'éthylène. En effet, en 2002, Mahomed et son équipe pour Sasol Technology découvrirent que l'utilisation de cyclopentadiène encombré tel que le 5-(4-*t*-butylphényl)-1,2,3,4-tétraphénylcyclopentadiényle **C₁** en présence de Cr(2-EH)₃ et de TEA comme activateur conduisait à une sélectivité en C₆ de plus de 70%.²⁴ Comme dans le cas des systèmes de Phillips Petroleum, l'effet bénéfique de l'addition du C₂Cl₆ est confirmé.²⁵ Le meilleur résultat a été obtenu dans les conditions présentées ci-dessous (*Schéma 6*).

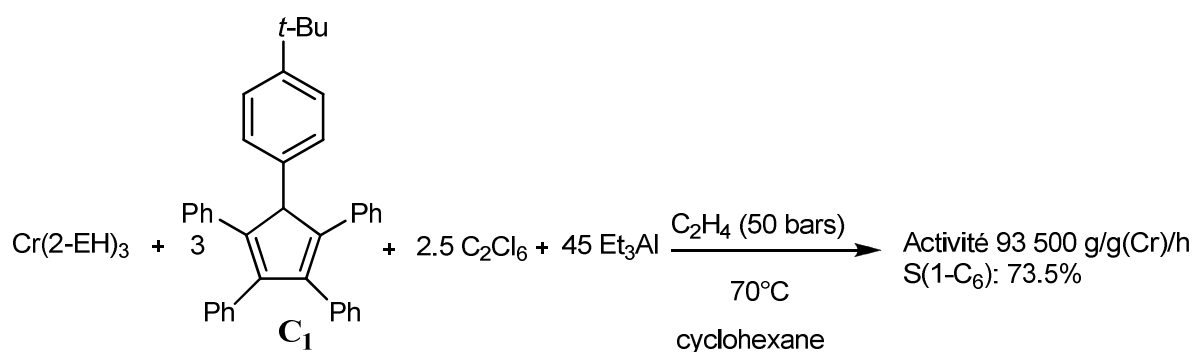


Schéma 6: Catalyseur à base d'un cyclopentadiène/Sasol Technology

Comparé au système de Phillips Petroleum à base de pyrrole, la faible activité et la sélectivité modérée en hex-1-ène de ce système combiné au coût plus élevé de la synthèse du cyclopentadiène encombré **C₁** fait qu'il ne convient pas pour une application industrielle.

d) Les ligands boratabenzyles

Les anions boratabenzenyles [C₅H₅B]⁻, initialement utilisés en polymérisation de l'éthylène^{26,27}, ont aussi été évalués en oligomérisation. En 1999, Mitsubishi publia un système basé sur un composé boratabenzyle-chrome intermédiaire non caractérisé **D₁'**, formé à partir de triméthylphosphine-boracyclohexa-2,4-diène **D₁**, de diisopropylamine lithium LDA et du précurseur [CrCl₃(THF)₃]. En présence de 15 équivalents de Et₃AlCl, à 80°C et sous 35

²³ a) G.J.P. Britovsek, V.C. Gibson, D.F. Wass, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, 38, 428 b) K. H. Theopold, *Eur. J. Inorg. Chem.* **1998**, 15

²⁴ J. J. C. Grove, H. A. Mahomed, L. Griesel, WO patent 03/004158, **2002** (Sasol Technology) b) H. Mahomed, A. Bollmann, J. Dixon, V. Gokul, L. Griesel, C. Grove, F. Hess, H. Maunela, J. Pepler, *Appl. Catal. A* **2003**, 255, 355

²⁵ Y. Yang, H. Kim, J. Lee, H. Paik, H. G. Jang, *Appl. Cat. A: Gen.* **2000**, 193, 29

²⁶ J.S. Rogers, X. Bu, G.C. Bazan, *Organometallics* **2000**, 19, 3948

²⁷ J.S. Rogers, G.C. Bazan, *Chem. Comm.* **2000**, 1209.

bars d'éthylène, le système **D₁'** mène à une sélectivité en hex-1-ène de 62,5% mais avec une productivité bien modérée de 1072 g/g(Cr)/h (Schéma 7).²⁸

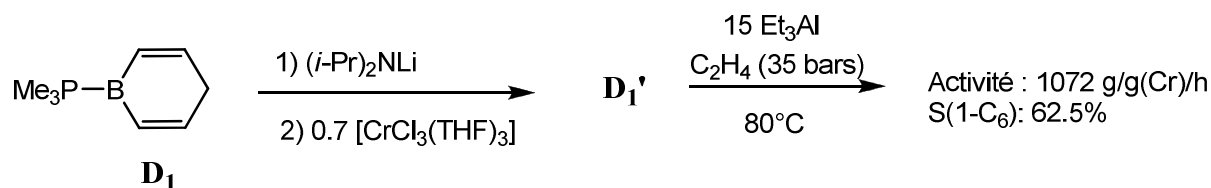


Schéma 7: Catalyseur à base d'un boratabenzyle/Mitsubishi Chemical Industries

L'augmentation de l'encombrement stérique sur le boratabenzyle comme connu avec les cyclopentadiényles pour augmenter la sélectivité en hex-1-ène pourrait être envisagé.

e) Les ligands phényloxides

D'autres systèmes à base de ligands aromatiques ont été aussi évalués en oligomérisation comme par exemple les ligands aryloxides. En 1998, l'IFP décrit dans un brevet un système catalytique efficace en trimérisation à base d'un précurseur de chrome, un composé phényloxyaluminium et un trialkylaluminium comme activateur.²⁹ En utilisant le (2,6-diphénylphénoxy)isobutyl aluminium **E₁**, le Cr(2-EH)₃ et le Et₃Al dans un ratio de 8/1/8 à 120°C et à 50 bars d'éthylène (Schéma 8, A), une activité de 3654 g/g(Cr)/h et une sélectivité de 77.4% en hex-1-ène ont été observées.

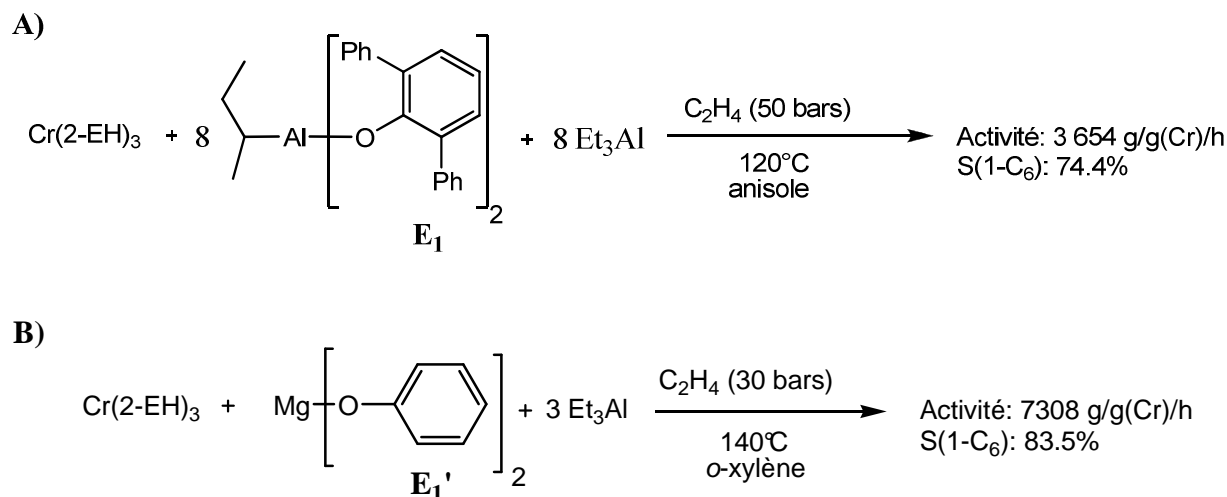


Schéma 8: Catalyseur à base d'aryloxyaluminium/IFP

L'utilisation d'autres phényloxides-M avec M=Magnésium, Calcium, Strontium ou Barium ont conduit à l'amélioration du système. Le meilleur résultat a été obtenu en utilisant (2,6-

²⁸ T. Aoyama, T. Urata, JP patent 11181016, **1999** (Mitsubishi Chemical Industries)

²⁹ D. C. Commereuc, R. M. Drochon, C. Saussine, US patent 6031145, **1998** (Institut Français du Pétrole),

diphénylphénol **E₁'**, le Cr(2-EH)₃ comme précurseur de chrome et le Et₃AlCl comme activateur dans un ratio de 1/1/3 (*Schéma 8, B*).³⁰

En 2003, Morgan et ses collaborateurs de Sasol Technology³¹ ont décrit que les phénols correspondants pouvaient être utilisés dans ce procédé sans formation préalable du phényloxyde magnésium et aluminium. Ils ont également mis en évidence l'intérêt de l'anisole comme solvant qui joue probablement le rôle de stabilisant pour l'entité catalytique active. Le meilleur résultat a été obtenu en utilisant un système à base de Cr(2-EH)₃, de 2,6-diphénylphénol **E₁'** et de TEA présenté ci-dessous (*Schéma 9*).

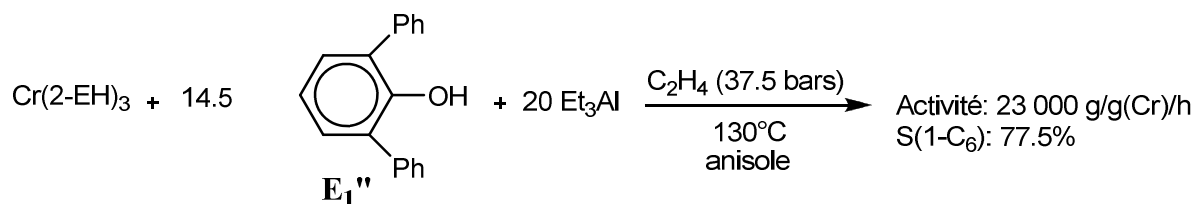


Schéma 9: Catalyseur à base d'aryloxydes/Sasol Technology

D'autres familles de ligands non aromatiques comportant des hétéroatomes sont capables de stabiliser le chrome et sont ainsi d'excellents candidats pour être testés en oligomérisation de l'éthylène.

A.2.1.2. Les ligands hétéroatomiques multidentés

Historiquement, le premier système sélectif de trimérisation de l'éthylène est dû à Briggs pour Union Carbide Corporation qui a observé en 1987 que l'addition de la 1, 2-diméthoxyéthane (DME) **F₁** au mélange catalytique de Manyik entraînait une augmentation de la sélectivité en hex-1-ène indiquant ainsi l'effet bénéfique des ligands donneurs (*Schéma 10*).³²

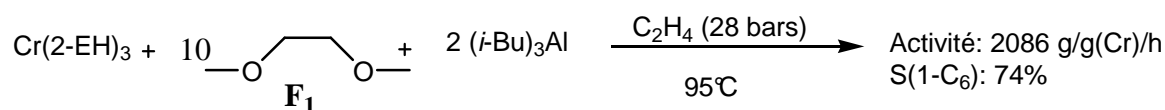


Schéma 10 : Catalyseur de Briggs/Union Carbide Corporation

Depuis différents types de ligands azotés, soufrés et phosphorés ont été étudiés.

³⁰ D. C. Commereuc, R. M. Drochon, L. Saussine, EP patent 1110930, **2001** (Institut Français du Pétrole)

³¹ D. H. Morgan, S. L. Schwikkard, J. T. Dixon, J. J. Nair, R. Hunter, *Adv. Synth. Catal.* **2003**, 345, 939

³² a) J. R. Briggs, US patent 4668838, **1987** (Union Carbide Corporation) b) J. R. Briggs, *J. Chem. Soc.- Chem. Comm.* **1989**, 11, 674

a) Les ligands azotés

Trois grandes classes de ligands azotés ont été développées et évaluées en oligomérisation : les ligands triazacycloalcanes, les ligands tris(pyrazolyle)méthane et les diimines

** Les ligands triazacycloalcanes*

Wu et son équipe³³ pour Ethyl Corporation sont les premiers à étudier les ligands 1,4,7-trialkyl-1,4,7-triazacyclononanes coordonnés au Cr(III) **G₁** (coordination faciale) en oligomérisation de l'éthylène. Ils ont montré la nécessité d'avoir un encombrement stérique pour favoriser l'oligomérisation aux dépens de la polymérisation. En effet, l'absence de substituants sur l'azote donne exclusivement du polyéthylène tandis que la substitution par un méthyle entraîne une distribution mathématique de type Schluz-Flory (*Schéma 11*).

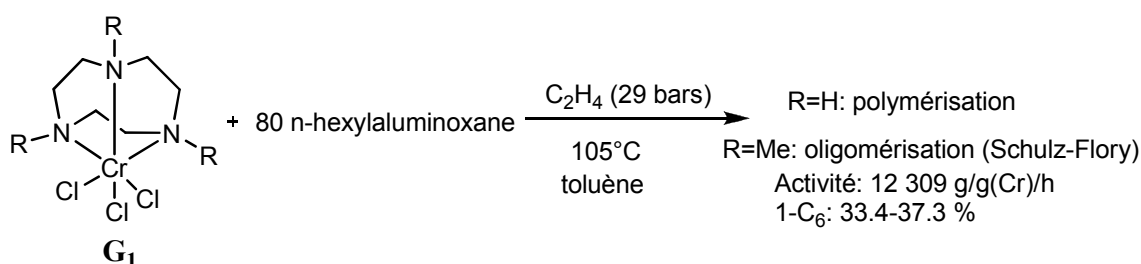


Schéma 11: Catalyseur à base de triazacyclononanes/Ethyl Corporation

Köhn et ses collaborateurs ont étudié plus tard les dérivés 1,3,5-trialkyl-1,3,5-triazacyclohexanes qui coordinent aussi le chrome en mode facial. Sous activation par du MAO et de l' (*i*-Bu)₃Al, ces complexes ont conduit à la polymérisation de l'éthylène.³⁴ L'analyse de la fraction liquide de ces polymérisations a montré qu'il y avait une copolymérisation du hex-1-ène formé et de l'éthylène dans le milieu réactionnel. Aujourd'hui, ces complexes sont les seuls systèmes capables de ces transformations et sont alors utilisés en copolymérisation et en trimérisation d'alpha oléfines tels que le pro-1-ène, l'hex-1-ène et le styrène.³⁵

** Les ligands tris(pyrazolyl)méthane et bis(pyrazolyl)méthane*

En 2002, Tosoh Corporation a montré que les complexes de chrome à base de tris(pyrazolyl)méthane activés par le méthylaluminosane (MAO) ou des trialkyles aluminium étaient des catalyseurs actifs et sélectifs en trimérisation de l'éthylène. Ils ont utilisé plusieurs tris(pyrazolyl)méthane différant par leurs substituants et étudié les complexes de chrome en oligomérisation.³⁶ Le meilleur résultat a été obtenu dans les conditions présentées ci-dessous avec le ligand tris(3,5-diméthyl-1*H*-pyrazolyl)méthane **H₁** (*Schéma 12*).

³³ F. J. Wu, EP patent 0537609, **1992** (Ethyl Corporation)

³⁴ R. D. Köhm, G. Kociok-Köhm, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1994**, 33, 18, 1877

³⁵ R. D. Köhm, M. Hauffe, G. Kociok-Köhm, S. Grimm, P. Wasserscheid, W. Keim, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, 39, 23, 4337.

³⁶ T. Yoshida, T. Yamamoto, H. Okada, H. Murakita, US patent 0035029, **2002** (Tosoh Corporation)

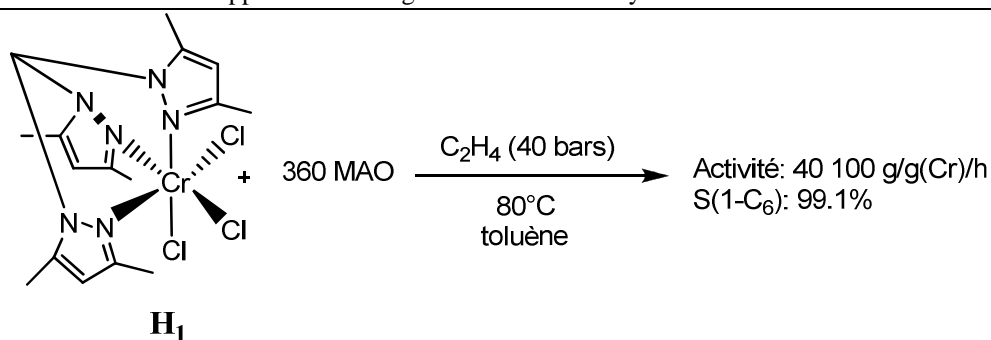


Schéma 12: Catalyseur à base de tris(pyrazolyl)méthane/Tosoh Corporation

Récemment, Zhang et son équipe ont étudié l'effet du Me₃Al sur ces complexes.³⁷ Il est montré que Me₃Al arrache un chlore du complexe monomérique **H₁** pour conduire à un complexe dicationique bimétallique **H₁''** (Schéma 13). Ce nouveau complexe sous activation par le MAO conduit comme dans le cas de la Tosoh Corporation à du hex-1-ène avec une activité comparable tandis que sous activation de Et₃Al, la sélectivité est la même mais l'activité bien moindre.

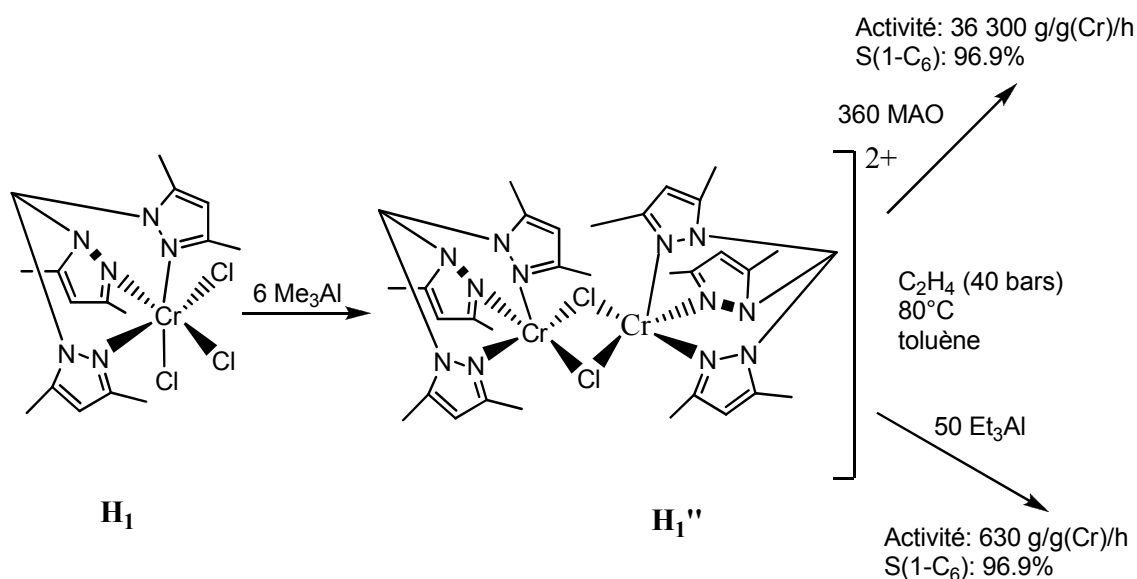


Schéma 13: Catalyseur à base de tris(pyrazolyl)méthane

Ils ont également décrit des ligands bis(pyrazolyl)méthane « hétéroscorpionate » avec des groupements pendant tels que des fonctions éthers ou thioéthers.³⁸ Leur coordination au [CrCl₃(THF)₃] conduit à des complexes octaédrique **I₁** où le ligand adopte un mode de coordination facial. Les complexes qui présentent indéniablement une similarité avec les complexes tris(pyrazolyl)méthane-CrCl₃ sont aussi sélectifs en trimérisation de l'éthylène. En présence de 200 équivalents de MAO à 80°C et 25 bars d'éthylène, ces complexes conduisent

³⁷ J. Zhang, A. Li, T.S. A. Hor, *Organometallics*, **2009**, 28, 2935

³⁸ J. Zhang, P. Braunstein, T. S. A. Hor, *Organometallics* **2008**, 27, 4277

à une sélectivité en hex-1-ène de plus de 98% et une activité de plus de 21 000 g/g(Cr)/h dépendamment de la substitution de l'éther ou du thioéther (*Schéma 14*).

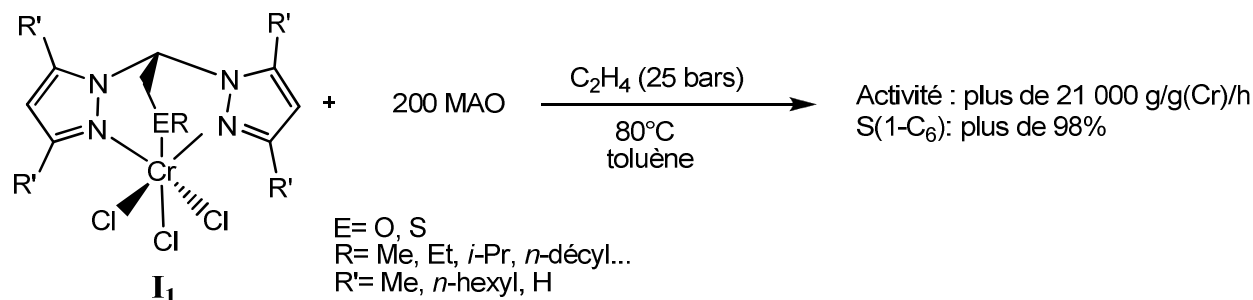


Schéma 14: Catalyseur bis(pyrazolyl)méthane hétéroscorpionate

** Les ligands diimines*

L'utilisation de ligands diazabutadiène dans des réactions de polymérisation de l'éthylène par les métaux de transition a été intensivement étudiée par Brookhart et son équipe.³⁹ Mais, ce sont les chercheurs de Sumitomo Chemical Company qui découvrirent pour la première fois que l'utilisation de diazabutadiènes encombrés conduisait à des systèmes efficaces en trimérisation de l'éthylène,⁴⁰ comme par exemple le système employant le glyoxalbis(1,1,3,3-tétraméthylbutyl)imine **J₁**, le Cr(2-EH)₃ et le Et₃Al comme activateur (*Schéma 15*).

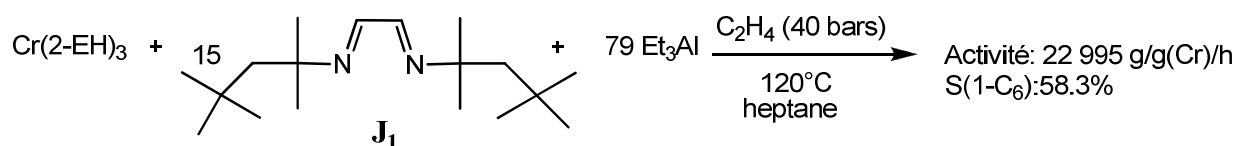


Schéma 15: Catalyseur à base de diimines/Sumitomo Chemical Company

Il existe une large variété de systèmes catalytiques basés sur des ligands azotés qui a été à ce jour publiée ou brevetée, mais seulement un petit nombre d'entre eux sont suffisamment sélectifs et actifs pour être considérés comme des candidats potentiels pour des procédés industriels comme par exemple le système à base de [tris(3,5-diméthyl-1-*H*-pyrazolyl)méthane]CrCl₃-MAO qui présente une bonne activité et une excellente sélectivité en hex-1-ène ($\geq 99\%$).

³⁹ S. Itell, L. K. Johnson, M. Brookhart, *Chem. Rev.* **2000**, 100, 1169

⁴⁰ K. Iwanaga, M. Tamura, GB patent 2314518, **1997** (Sumitomo Chemical Company)

b) Les ligands phosphines

Les ligands triphosphines de formule générale $R_2P(CH_2)_2PR'(CH_2)_nPR_2$, (avec $n \geq 2$) ont été étudiés par Wu d'Amoco Corporation.⁴¹ Après coordination au $CrCl_3$, ils mènent à des catalyseurs hautement sélectifs pour la trimérisation de l'éthylène par activation avec différents aluminoxanes. La structure RX du complexe avec le ligand $Et_2P(CH_2)_2Pn-Pr(CH_2)_3PEt_2$ montre une géométrie octaédrique avec une coordination du ligand dans le plan méridional, au contraire des systèmes triazacycloalkanes et tris(pyrazolyl)méthane qui eux présentaient une coordination faciale. Les meilleurs résultats catalytiques ont été obtenus en utilisant un complexe de chrome du ligand dissymétrique avec $n=3$ **K₁** $Me_2P(CH_2)_2PPh(CH_2)_3PMe_2$ (Schéma 16). En effet, ce pré-catalyseur quand il est activé par 214 équivalents de butylaluminoxane (BAO) à 80°C et sous 42 bars d'éthylène conduit à plus de 97.7% de C₆ (96.5% en 1-C₆).

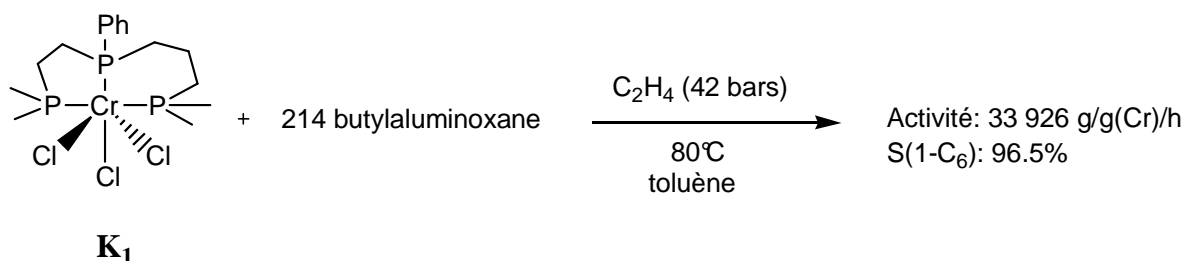


Schéma 16: Catalyseur à base d'un ligand triphosphine/Amoco Corporation

La pureté de la fraction C₆ en hex-1-ène dans cette catalyse pourrait permettre son utilisation dans d'autres procédés comme la copolymérisation de l'éthylène.

c) Les ligands mixtes soufrés/azotés

*** Les ligands bis-sulphanylamines**

Les ligands bis-sulphanylamine de formule générale $RSCH_2CH_2NHCH_2CH_2SR$ ont été développés par Sasol Technology.⁴² Ces ligands notés SNS, dont la variation des substituants est aisée, sont préparés avec de bons rendements en utilisant des réactifs peu coûteux. Leur coordination au précurseur $[CrCl_3(THF)_3]$ donnent les complexes [bis-(2-alkylsulphanyl-éthyl)amine] $CrCl_3$ **L₁** dont la structure RX montre une coordination du ligand dans le plan méridional comme dans le cas de la triphosphine d'Amoco Corporation ci-dessus. L'application de ces complexes en oligomérisation de l'éthylène a montré que la sélectivité et la productivité dépendaient de la substitution du soufre. Le meilleur résultat a été obtenu avec

⁴¹ F. J. Wu, US Patent 5811618, **1998** (Amoco Corporation)

⁴² a) D. S. McGuinness, P. Wasserscheid, W. Keim, D. H. Morgan, J. T. Dixon, A. Bollmann, H. Maumela, F. M. Hess, U. Englert, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, 125, 5272 b) J. T. Dixon, P. Wasserscheid, D. S. McGuinness, H. Maumela, D. H. Morgan, A. Bollmann, EP patent 1456152 (Sasol Technology) c) D. S. McGuinness, P. Wasserscheid, D. H. Morgan, J. T. Dixon, *Organometallics* **2005**, 24, 552

le dérivé décyle ($R=C_{10}H_{21}$) à 90°C, sous pression de 40 bars d'éthylène et activation par du MAO qui conduit à plus de 98% de C_6 (98.1% en 1- C_6) (Schéma 17).^{42a}

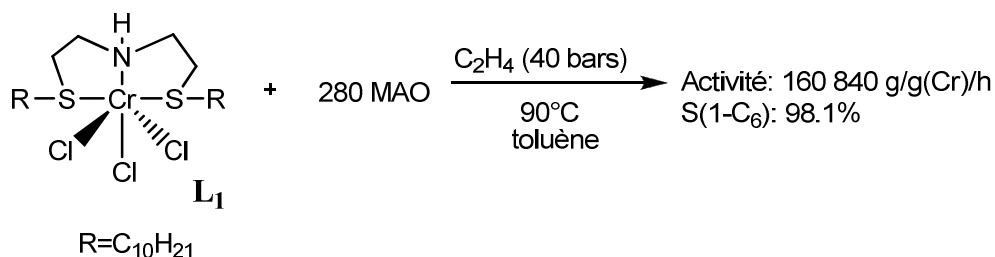


Schéma 17: Catalyseur à base d'un ligand SNS/Sasol Technology

La nature du substituant sur l'azote central s'est également avérée un facteur important pour l'activité du catalyseur. En effet, la substitution par un méthyle ou un benzyle réduit l'activité.^{41c} De façon intéressante, la bonne solubilité de ces complexes dans le solvant de la réaction a permis de diminuer le nombre d'équivalents de MAO à 30. A noter que les performances de ce système noté SNS Sasol ont mené à l'étude d'analogues et leur évaluation en oligomérisation à savoir les SPS^{41c}, PSP^{41c}, SSS⁴³ et SOS⁴².

d) Les ligands mixtes phosphorés/azotés/soufrés

* Les ligands diphosphazanes

Les ligands diphosphazanes étaient déjà employés par Wass et son équipe en 2001 en combinaison avec du nickel dans la polymérisation de l'éthylène⁴⁴ ou avec du palladium dans la copolymérisation de l'éthylène avec du monoxyde de carbone (CO).⁴⁵ En 2002, pour British Petroleum, ils sont les premiers à utiliser un système au chrome employant un ligand diphosphazane **M₁** tel que $\text{Ar}_2\text{PN}(\text{Me})\text{PAr}_2$ où Ar est un aryle *ortho*-substitué par un groupement méthoxy qui s'est révélé efficace en trimérisation.⁴⁶ Le meilleur résultat a été obtenu dans des conditions très diluées. En effet, le système (2.5 μmol de Chrome et de ligand) activé par 300 équivalents de MAO, à 80°C et sous 20 bars d'éthylène dans 500 mL de toluène a conduit à du C_6 à plus de 99.9% (89.9% en 1- C_6) sans aucune formation de polyéthylène (Schéma 18).

⁴³ J. O. Moulin, J. Evans, D. S. McGuinness, G. Reid, A. J. Rucklidge, R. P. Tooze, M. Tromp, *Dalton Trans.* **2008**, 1177

⁴⁴ N. A. Cooley, S. M. Green, D. F. Wass, K. Heslop, A. G. Orpen, P. G. Pringle, *Organometallics*, **2001**, 20, 4769

⁴⁵ S. J. Dossett, A. Gillon, A. G. Orpen, J. S. Fleming, P. G. Pringle, D. F. Wass, M. D. Jones, *Chem. Comm.* **2001**, 699

⁴⁶ a) D. F. Wass, WO patent 02/04119, **2002** (BP Chemicals Ltd) b) A. Carter, S. A. Cohen, N. A. Cooley, A. Murphy, J. Scutt, D. F. Wass, *Chem. Comm.* **2002**, 858

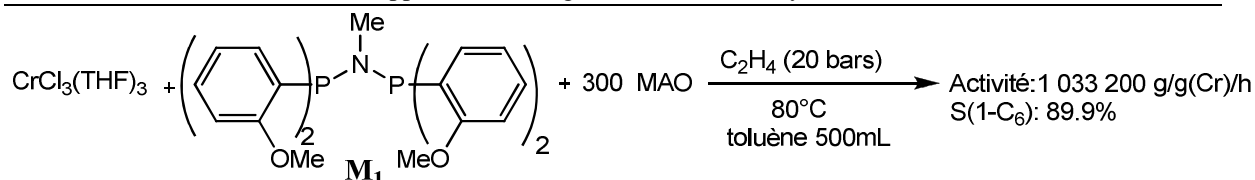


Schéma 18: Catalyseur à base d'un ligand PNP^{OMe}/British Petroleum (BP PNP)

Initialement, les auteurs émettaient l'hypothèse que l'encombrement stérique en position *ortho* était nécessaire au maintien des performances du catalyseur. Mais, l'utilisation du ligand portant un aryle *ortho*-substitué par un groupement éthyle n'a conduit à aucune activité dans les conditions de réactions présentées ci-dessus. Finalement, l'emploi d'un ligand *para*-substitué par une fonction méthoxy conduisant à un catalyseur inactif a amené les auteurs à la conclusion que le groupement méthoxy en *ortho* qui agit comme groupement donneur auxiliaire était un facteur important.⁴⁷

** Les ligands bis-phosphinoamine*

Les ligands bis-phosphinoamine décrits par Sasol Technology et de formule générale R₂PCH₂CH₂NHCH₂CH₂PR₂ sont des analogues phosphorés des ligands bis-sulphanylamine présentés précédemment.⁴⁸ Notés PNP, ils conduisent après coordination au Cr(III) à des complexes octaédriques avec un ligand coordonné dans le plan méridional comme pour le complexe bis-sulphanylamine **L1**. Ces complexes se sont avérés efficaces en trimérisation de l'éthylène en termes de sélectivité et d'activité. Les premières tentatives pour améliorer l'activité de ces catalyseurs ont consisté à modifier le groupement R sur le phosphore. Hautement basique, mais encombrant les dérivés dicyclohexyles diminuent l'activité et augmentent la quantité de polyéthylène. Au contraire, les dérivés éthyles, moins basique et moins encombrant, conduisent à activité accrue et une excellente sélectivité en C₆. En effet, le meilleur résultat a été obtenu en utilisant le catalyseur [bis-(2-diéthylphosphino-éthyl)amine]CrCl₃ **N₁** qui activé par 690 équivalents de MAO, à 100°C et sous 40 bars d'éthylène conduit à du C₆ à plus de 94% (96.9% en 1-C₆) (Schéma 19).

⁴⁷ a) A. Bollmann K. Blann, J. T. Dixon, F. M. Hess, H. Maumela, D. S. McGuinness, D. H. Morgan, A. Neveling, S. Otto, M. J. Overett, A. M. Z. Slawin, P. Wasserscheid, S. Kuhlmann, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, 126, 14712 b) K. Blann, A. Bollmann, J. T. Dixon, F. M. Hess, E. Killian, H. Maumela, D. H. Morgan, A. Neveling, S. Otto, M. J. Overett, *Chem. Comm.* **2005**, 620 c) D. F. Wass, *Dalton Trans.* **2007**, 816 d) M. J. Overett, K. Blann, A. Bollmann, J. T. Dixon, F. M. Hess, E. Killian, H. Maumela, D. H. Morgan, A. Neveling, S. Otto, *Chem. Comm.* **2005**, 622 d) T. Agapie, M. W. Day, L. M. Henling, J. A. Labinger, J. E. Bercaw, *Organometallics*, **2006**, 25, 2733

⁴⁸ a) J. T. Dixon, J. J. C. Groove, P. Wasserscheid, D. S. McGuinness, F. M. Hess, H. Maumela, D. H. Morgan, A. Bollmann, WO patent 3053891, **2001** (Sasol Technology Pty.) b) D. S. McGuinness, P. Wasserscheid, W. Keim, J. T. Dixon, J. J. C. Groove, C. Hu, U. Englert, *Chem. Comm.* **2003**, 334

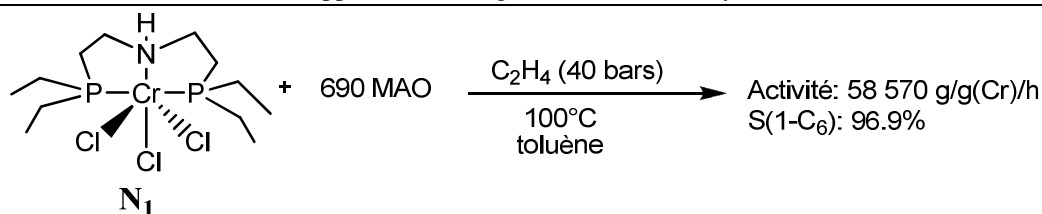


Schéma 19: Catalyseur à base d'un ligand PNP/Sasol Technology

En 2005, Bluhm et son équipe ont développé des nouveaux ligands mixtes PNP et PNS imines et ont montré que leurs complexes de chrome étaient efficaces en trimérisation de l'éthylène.⁴⁹ Le catalyseur PNP imine **O₁** activé par 100 équivalents de MAO à température ambiante et sous 30 bars d'éthylène conduit à 83 % de C₆ (81.3% en 1-C₆) et 17% de polyéthylène (Schéma 20).

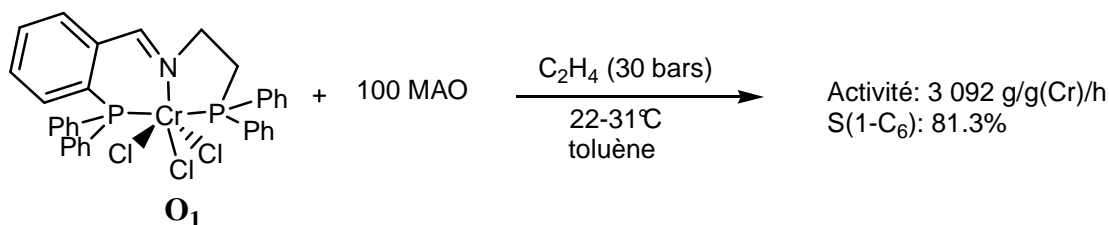


Schéma 20: Catalyseur à base d'un ligand PNP imine

Le complexe du ligand PNS **O₁'** conduit quant à lui dans les mêmes conditions catalytiques à 82% de C₆ (80.4 % en 1-C₆) et à 18% de polyéthylène (Schéma 21).

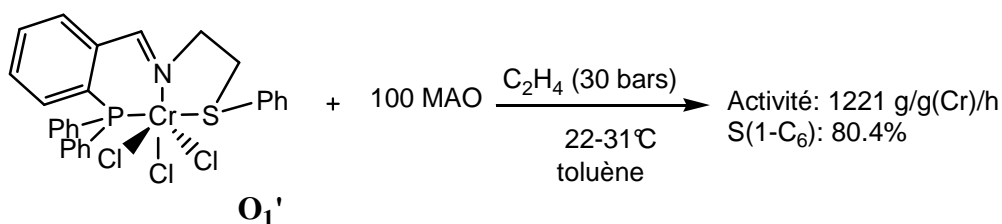


Schéma 21: Catalyseur à base d'un ligand PNS imine

A.2.2. Les catalyseurs de chrome efficaces en tétramérisation

Peu après le système de trimérisation BP PNP de British Petroleum⁴⁶, Sasol Technology décrivait et brevetait le premier système efficace en tétramérisation employant le même type de ligand.^{47,50} Leurs systèmes sont basés sur l'utilisation de précurseur de Cr(III) tels que [Cr(acac)₃] ou [CrCl₃(THF)₃] et de ligands bis-phosphinoamines **P₁** qui diffèrent du ligand

⁴⁹ M. E. Bluhm, O. Walter, M. Döring, *J. Organomet. Chem.* **2005**, 690, 713

⁵⁰ K. Blann, A. Bollmann, J. T. Dixon, A. Neveling, D. H. Morgan, H. Maumela, E. Killian, F. M. Hess, S. Otto, L. Pepler, H. Mahomed, M. Overett, Kuhlmann, WO patent 2004/056479, **2003** (Sasol Technology).

M₁, précédemment mentionné, par le fait que les substituants sur le phosphore ne contiennent pas de sites chélatants supplémentaires en position *ortho* (Schéma 22). Avec une activation par le MAO, la sélectivité pour l'oct-1-ène avoisine les 70% et l'activité est en générale supérieure à 591 000 g/g(Cr)/h.

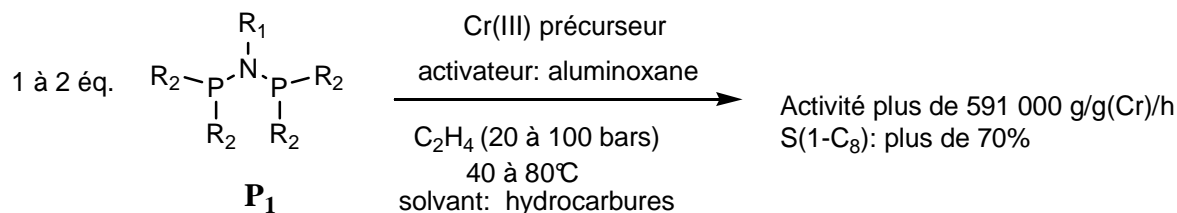


Schéma 22: Catalyseur de tétramérisation à base PNP/Sasol Technology

Avec la formation d'oct-1-ène, il est observé la production de produits en C₆ avec comme produit majoritaire l'hex-1-ène à hauteur de 15 à 30%. La formation de polymère est inférieure à 1%. Dans un premier temps, les chercheurs de Sasol Technology ont obtenu le meilleur résultat avec le ligand (Ph₂P)₂Ni-Pr **P₁'**, le précurseur [Cr(acac)₃] dans un ration 1.35/1, 300 équivalents de MAO modifié (MMAO-3A) et en menant la réaction à 45°C sous 45 bars d'éthylène (Schéma 23).

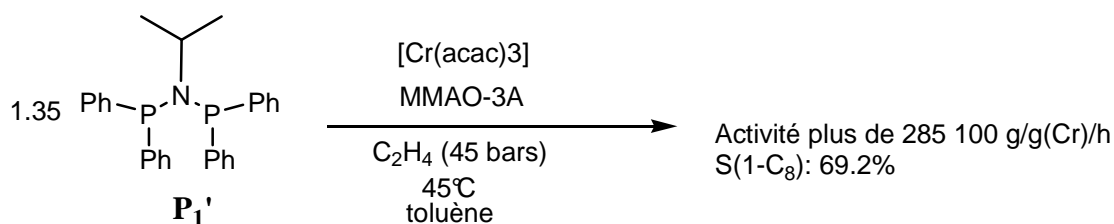


Schéma 23: Exemple d'un catalyseur type PNP Sasol

La plus haute activité de 591 000 g.g(Cr)⁻¹.h⁻¹ a été obtenue avec le même ligand en menant la réaction non plus dans le toluène mais dans le cyclohexane en présence de 200 équivalents de MAO. Cependant la sélectivité pour l'oct-1-ène chute à 66.5%.

Récemment, un nouveau système employant un ligand PCCP s'est aussi avéré efficace en tétramérisation avec des activités et des sélectivités comparables à celle du système de Sasol mais qui présente en plus l'avantage de maintenir l'activité dans le temps.⁵¹ Le schéma ci-dessous présente un des meilleurs résultats où la sélectivité en oct-1-ène est de 68%. Avec la formation d'oct-1-ène, il est observé la production d'hex-1-ène à hauteur de 17% et la formation d'oligomères (10.6%) plus grands et du polymère (4.4%).

⁵¹ T. W. Han, M. A. Ok, S. S. Chae, S. O. Kang, J. H. Jung, WO patent 2008/088178, **2008** (SK Energy Co.)

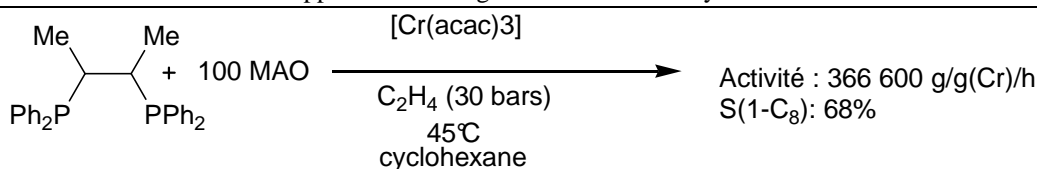


Schéma 24 : Exemple d'un catalyseur efficace en tétramérisation

A.3. Les catalyseurs de nickel efficaces en dimérisation

Après la découverte du « nickel effect »⁹ par l'équipe de Ziegler, d'autres systèmes à base de nickel ont été développés.

A.3.1. Les ligands de type (P,O) et (N, O)

Comme il a été évoqué dans l'introduction de cette partie, un des systèmes catalytiques efficaces en oligomérisation de l'éthylène est le procédé SHOP (*Figure 1*). Originellement et contrairement aux autres systèmes catalytiques d'oligomérisation, ce système ne nécessite pas d'activation par des sels d'aluminium. La formation de l'espèce active, un hydruure de nickel se fait en présence d'éthylène (*Schéma 25*).

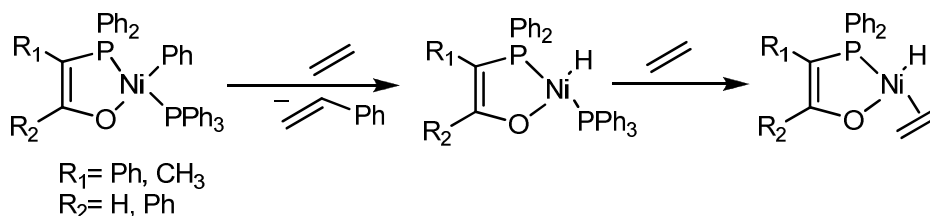


Schéma 25 : Formation de l'espèce catalytique active-Procédé SHOP

L'addition de cocatalyseurs tels que des sels d'aluminium permet d'augmenter l'activité de ces complexes de nickel (P, O). En effet, ces derniers, qui semblent se désactiver en formant des complexes homoleptiques, sont réactivés en présence de sels d'aluminium.⁵²

De nombreux systèmes dérivés du procédé SHOP ont été élaborés. Par exemple, Matt et son équipe ont développé des ligands similaires en substituant la double liaison par différents groupements accepteurs (*Schéma 26*) tels que le pyrazole **Q₁** ou CF_3 et COOEt **Q₁'**.⁵³

⁵² P. Kuhn, D. Sémeril, D. Matt, M. J. Chetcutti, P. Lutz, *Dalton Trans.* **2007**, 515

⁵³ a) P. Kuhn, D. Sémeril, C. Jeunesse, D. Matt, P. Lutz, R. Welter, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2005**, 1477 b) P. Kuhn, D. Sémeril, C. Jeunesse, D. Matt, M. Neuburger, A. Mota, *Chem Eur. J.* **2006**, 12, 5210

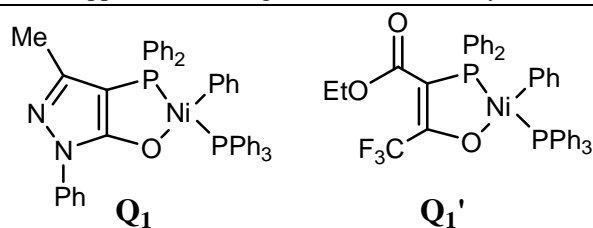


Schéma 26 : Catalyseurs dérivés du procédé SHOP avec des substituants accepteurs.

Ces systèmes se sont avérés efficaces en oligomérisation de l'éthylène conduisant à une distribution en C₄-C₁₆ avec une productivité de 32600 mol(C₂H₄)/mol(Ni)/h pour **Q₁** et de 15500 mol(C₂H₄).mol(Ni)⁻¹.h⁻¹ pour **Q₁'**.

Les catalyseurs de type SHOP ont également inspiré une classe de catalyseurs de type N, O. Brookhart et son équipe ont par exemple développé des ligands cétone-amidure **R₁**.⁵⁴ L'équipe de Grubbs s'est intéressée à des ligands imine-alcoolate **S₁** (Schéma 27).⁵⁵

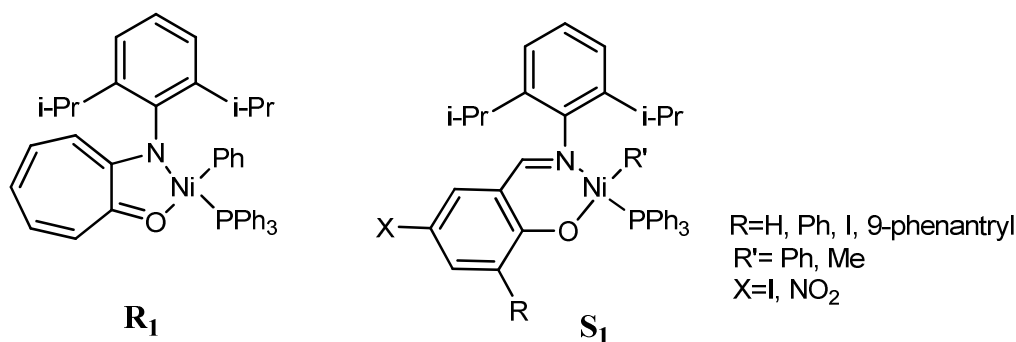
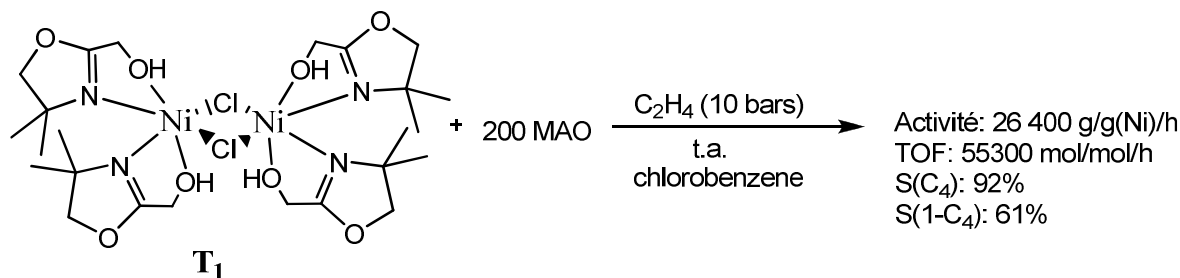


Schéma 27 : Catalyseurs de type N, O

Ces deux systèmes se sont avérés efficaces en polymérisation de l'éthylène et en particulier les systèmes **V₁** pour la production de polyéthylène branché.⁵⁴

En 2008, le groupe de Braunstein a développé des systèmes à base de ligands N, O : imidazole-alcoolate, efficaces en dimérisation de l'éthylène.⁵⁶ En effet, par activation avec 200 équivalents de MAO, le complexe dimère **T₁** a conduit à une activité de plus de 55 000 g.g(Ni)⁻¹.h⁻¹ et à une sélectivité en butène de 92% (61% en but-1-ène) (Schéma 28).



⁵⁴ F. A. Hicks, M. Brookhart, *Organometallics*, **2001**, 20, 3217

⁵⁵ T. R. Younkin, E. F. Connor, J. I. Henderson, S. K. Friederich, R. H. Grubbs, D. A. Bansleben, *Science*, **2000**, 288, 1750

⁵⁶ A. Kermagoret, P. Braunstein, *Dalton Trans.* **2008**, 1564

Schéma 28 : Catalyseur de type N,O efficace en dimérisation/Braunstein

A.3.2. Les ligands bidentes et multidentes de type (N, N)

Les ligands diimines ont été étudiés par différents groupes.⁵⁷ Par exemple, l'équipe de Brookhart a développé différents ligands diimines du type **U₁** qui se sont avérés efficaces pour la production de polyéthylène (Schéma 29).⁵⁸ Ils ont par ailleurs observé que l'augmentation de l'encombrement stérique du ligand conduisait non plus à des polymères mais à la production de courtes chaînes d'alpha-oléfines en distribution C₈-C₂₂ comme dans le cas du ligand **U₁'**.⁵⁹

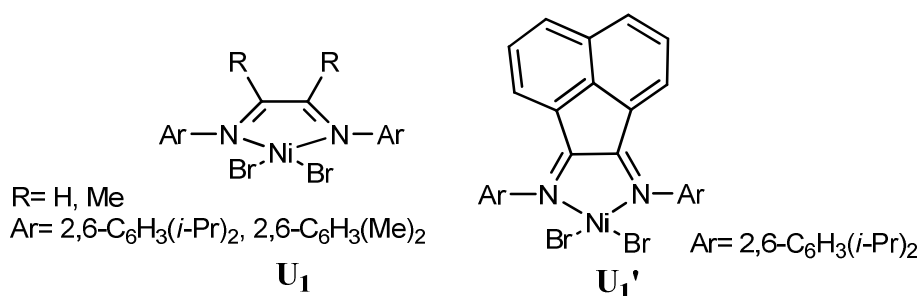
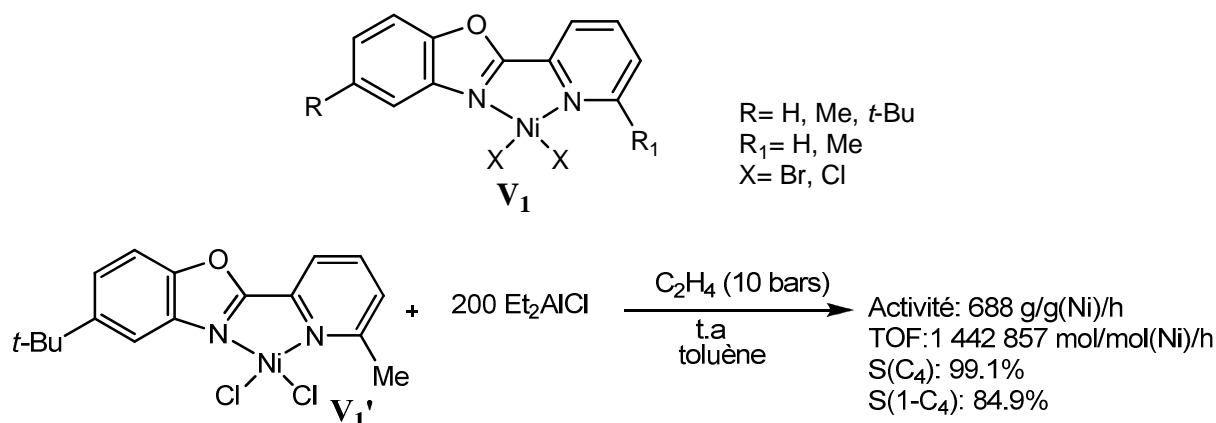


Schéma 29 : Ligands diimines

L'équipe de Gao a développé des ligands analogues: des dérivés mixtes benzoxazoline-pyridines dont les complexes du nickel ont conduit à une sélectivité en but-1-ène de plus de 92% pour tous les dérivés **V₁**. Ils ont aussi observé que l'encombrement jouait un rôle important sur l'activité et la sélectivité du système : l'un des meilleurs résultats a été obtenu avec **V₁'** (Schéma 30).⁶⁰



⁵⁷ a) S. D. Ittel, L. K. Johnson, M. Brookhart, *Chem. Rev.* **2000**, 100, 1169 b) V. C. Gibson, S. K. Spitzmesser, *Chem. Rev.* **2003**, 103, 283

⁵⁸ L. K. Johnson, C. M. Killian, M. Brookhart, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, 117, 6414

⁵⁹ C. M. Killian, L. K. Johnson, M. Brookhart, *Organometallics*, **1997**, 16, 2005

⁶⁰ R. Gao, L. Xiao, X. Hao, W. H. Sun, F. Wang, *Dalton Trans.* **2008**, 5645

Schéma 30 : Ligands mixtes benzoxazoline-pyridine

Des ligands tridentes pyridine-diimines **W₁** (Schéma 31) ont conduit à une sélectivité en C₄ de plus de 94%.⁶¹ Le système le plus efficace a été celui pour lequel R₁=Me, R₂=H et X=Cl qui par activation avec 200 équivalents de Et₂AlCl sous 10 bars d'éthylène a mené à une sélectivité en C₄ de 100% (100% de 1-C₄) et ceci avec une activité de 5315.2 g.g(Ni)⁻¹.h⁻¹.

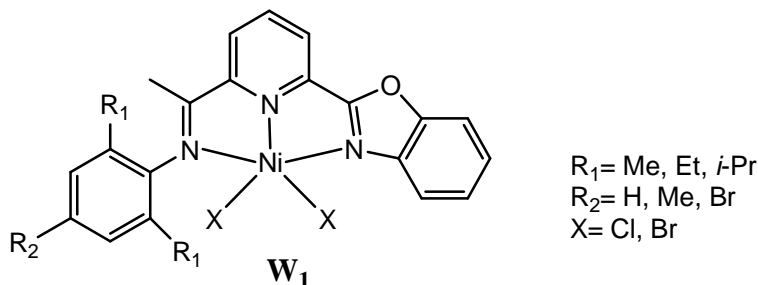


Schéma 31 : Ligands pyridine-diimines

Des ligands tridentes bis(pyrazolyles)-hétéroatomes **X₁**, développés par l'équipe de Carpentier, se sont avérés particulièrement efficaces (Schéma 32).⁶² L'un des meilleurs résultats a été obtenu avec le ligand où R₁=R₂= Me et le soufre comme hétéroatome **X₁'** qui a mené à une sélectivité de plus de 98.6% en C₄ (82.2% en 1-C₄).

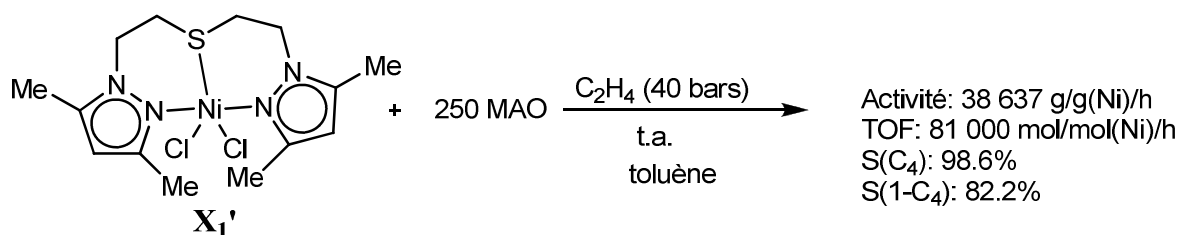
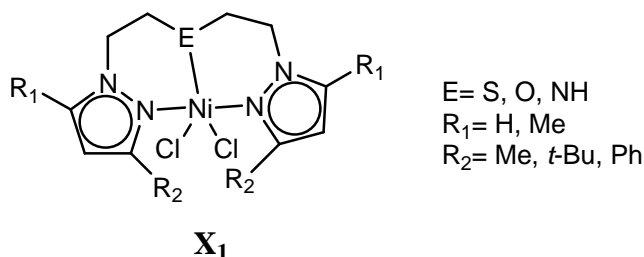


Schéma 32 : Ligands mixtes bis(pyrazolyles)-hétéroatomes NZN

D'autres ligands de type N, N ont été développés : par exemple des ligands comportant des fonctions iminophosphanes (Schéma 33). L'équipe de Stephan a par exemple développé des ligands pyridine-iminophosphorane et des ligands mixtes imidazole-iminophosphorane (par

⁶¹ a) R. Gao, M. Zhang, T. Liang, X. Hao, W. H. Sun, *Organometallics* **2008**, 27, 5641 b) K. Wang, M. Shen, W. H. Sun, *Dalton Trans.* **2009**, 4085

⁶² N. Ajellal, M. C. A. Kuhn, A. D. G. Boff, M. Hörner, C. M. Thomas, J. F. Carpentier, O. L. Casagrande, *Organometallics* **2006**, 25, 1213

exemple **Y₁**).⁶³ Les complexes de nickel de ces ligands se sont avérés efficaces en dimérisation de l'éthylène et il a été observé que la sélectivité en but-1-ène versus but-2-ène dépendait fortement du solvant utilisé ; c'est ainsi que dans le chlorobenzène, la sélectivité but-1-ène/but-2-ène est de 86/14 tandis que dans le toluène elle est de 1/99 pour le complexe **Y₁**.

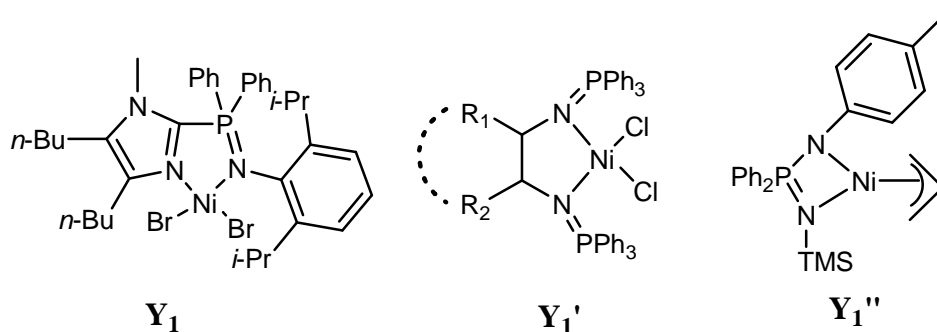


Schéma 33 : Ligands mixtes iminophosphoranes

L'équipe de Réau a quant à elle synthétisé des complexes de $[\text{NiCl}_2]$ à base de diiminophosphorane de type **Y₁'**. Ils ont montré que la nature des substituants R_1 et R_2 et leur rigidité influençaient la sélectivité envers les oligomères à chaînes courtes ($\text{C}_4\text{-C}_{26}$). Des fréquences de rotations supérieur à $100\,000\text{ mol.mol}(\text{Ni})^{-1}.\text{h}^{-1}$ ont été obtenues cependant sans une sélectivité envers un des oligomères ni en alpha-oléfines.⁶⁴ Notons aussi que le groupe de Collins a développé en 2006 des complexes mixtes iminophosphoamide de nickel **Y₁''** mais il s'agit de catalyseurs de polymérisation.⁶⁵

A.3.3. Les ligands bidentes de type (P,N) et (P,P)

De nombreux systèmes catalytiques au nickel ont été développés avec des ligands bidentes mixtes (P, N) dans l'objectif de combiner la stabilité des complexes de Ni(II) comportant des ligands phosphines et les résultats catalytiques obtenus avec les ligands azotés comme les imines. C'est ainsi que des ligands mixtes phosphines-pyridines et les ligands mixtes phosphines-imidazole ont été développés. Une récente revue de 2005 les a répertoriés ; ci-dessous ne figurent que des exemples récents de la littérature.⁶⁶

En 2009, l'équipe de P. Kamer a développé un complexe de nickel d'un ligand mixte phosphine-pyridine (*Schéma 34*) efficace en dimérisation de l'éthylène. En effet, malgré la

⁶³ L. P. Spencer, R. Altwer, P. Wei, L. Gelmini, J. Gauld, D. W. Stephan, *Organometallics* **2003**, 22, 3841

⁶⁴ M. Sauthier, F. Leca, R. F. de Souza, K. Bernardo-Gusmao, L. F. T. Queiroz, L. Toupet, R. Reau, *New J. Chem.* **2002**, 26, 630

⁶⁵ R. L. Stapleton, J. Chai, N. J. Taylor, S. Collins *Organometallics*, **2006**, 25, 2514

⁶⁶ F. Speiser, P. Braunstein, L. Saussine, *Acc. Chem. Res.* **2005**, 38, 784

productivité modérée ($14\,000\text{ mol.mol(Ni)}^{-1}.\text{h}^{-1}$), la sélectivité en C_4 est de plus de 93% (90% en 1- C_4).⁶⁷

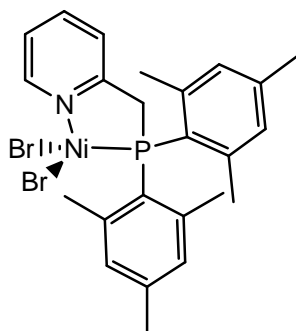


Schéma 34 : Ligand mixte phosphine-pyridine

Au laboratoire, il a été développé des ligands mixtes phosphines-iminophosphoranes (Schéma 35) et leurs complexes du nickel se sont avérés efficace en dimérisation de l'éthylène. La sélectivité en C_4 supérieure à 90% (83% de 1- C_4) et une fréquence de rotation de plus de $160\,000\text{ mol mol(Ni)}^{-1}.\text{h}^{-1}$ ont été observées suivant l'architecture du ligand (rigide ou flexible) et de la nature des substituants.⁶⁸

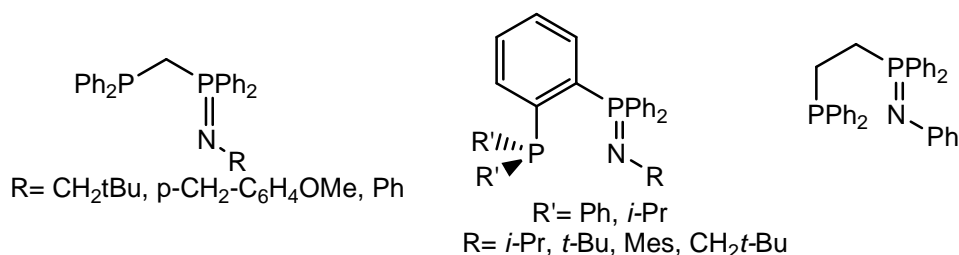


Schéma 35 : Ligands mixtes phosphines-iminophosphoranes

Les catalyseurs de dimérisation de l'éthylène stabilisés par des ligands bidentes (P, P) sont moins fréquents. En 2004, Matt et son équipe ont développé des complexes de nickel de calixarènes fonctionnalisés par des phosphines et testé leurs aptitudes en oligomérisation de l'éthylène. Les complexes ont ainsi conduit à une productivité exceptionnelle ($1\,000\,000\text{ mol mol(Ni)}^{-1}.\text{h}^{-1}$) mais la sélectivité en but-1-ène reste modérée étant donné l'aptitude des complexes employés à isomériser les oléfines formées.⁶⁹ Les auteurs émettaient déjà l'hypothèse que le grand angle de morsure contribuait à la très grande activité du système. Au laboratoire, un complexe de Ni(II) comportant un ligand bis(phosphole) à grand angle de morsure a été utilisé avec succès en dimérisation de l'éthylène.⁷⁰ Sa productivité ($43\,000\text{ mol}$

⁶⁷ J. Flapper, H. Koojiman, M. Lutz, A. L. Spek, P. W. N. M. Van Leeuwen, C. J. Elsevier, P. C. J. Kamer, *Organometallics* **2009**, 28, 3272

⁶⁸ A. Buchard, A. Auffrant, C. Klemps, L. Vu-Do, L. Boubekur, X. F. Le Goff, P. Le Floch, *Chem. Comm.* **2007**, 1502

⁶⁹ M. Lejeune, D. Sémeril, C. Jeunesse, D. Matt, F. Peruch, P. L. Lutz, L. Ricard, *Chem.-Eur. J.* **2004**, 10, 5354

⁷⁰ G. Mora, S. Van Zutphen, C. Klemps, L. Ricard, Y. Jean, P. Le Floch, *Inorg. Chem.* **2007**, 46, 10365

$\text{mol}(\text{Ni})^{-1}\text{h}^{-1}$) et sa sélectivité à plus de 97% en C_4 (90% en 1- C_4) en font un excellent catalyseur de dimérisation.

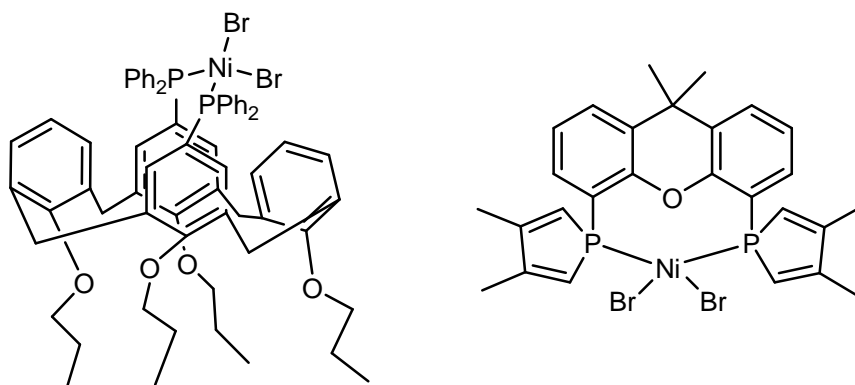


Schéma 36 : Ligands bidentes (P, P)

Ainsi, l'oligomérisation sélective de l'éthylène est un sujet d'un grand intérêt depuis ces 40 dernières années avec en particulier des systèmes hautement actifs à base de chrome employant des ligands hétéroatomiques multidentés pour lesquels la sélectivité est souvent en faveur du C_6 et des systèmes à base de nickel employant des ligands bidentes conduisant majoritairement à du butène.

L'un des objectifs de cette thèse était d'évaluer de nouveaux ligands hétéroatomiques dans la réaction d'oligomérisation de l'éthylène. Dans ce chapitre, le travail a porté sur des ligands bis(phosphinométhyl)amine qui ont été synthétisés, coordonnés d'une part au chrome(III) et d'autre part au nickel(II). Les complexes ainsi obtenus ont été évalués en catalyse d'oligomérisation.

B. Synthèse des ligands PCNCP : complexes de chrome et du nickel et application en oligomérisation

B.1. Synthèse des ligands PCNCP

Les bis(phosphinométhyl)amines symétriques de formule générale $(\text{R}_2\text{PCH}_2)_2\text{NR}'$ (PCNCP) sont aisément préparés par une condensation de type Mannich d'une amine primaire $\text{R}'\text{NH}_2$ sur l'hydroxyméthylphosphine $\text{R}_2\text{PCH}_2\text{OH}$. Ce dernier résulte de la réaction d'une phosphine secondaire R_2PH avec le *para*-formaldéhyde (Schéma 37).⁷¹

⁷¹ a) A. L. Balch, M. M. Olmstead, S.P. Rowley, *Inorg. Chim. Acta* **1990**, 168, 255 b) L. Maier, *Helv. Chim. Acta* **1965**, 48, 1034 c) O. Kühn, S. Blaurock, J. Sieler, E. Hey-Hawkins, *Polyhedron*, **2001**, 20, 2171

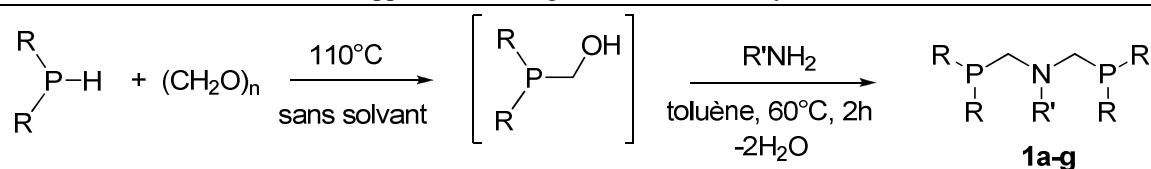


Schéma 37: Synthèse des ligands PCNCP

1	a	b ⁷²	c ^{51a}	d	e	f	g
R	Ph	Ph	Ph	Cy	Cy	Cy	<i>n</i> -Bu
R'	<i>i</i> -Pr	<i>t</i> -Bu	Ph	<i>i</i> -Pr	<i>t</i> -Bu	Ph	<i>i</i> -Pr
rendement	82%	80%	67%	64%	70%	68%	53%
$\delta^{31}\text{P}$ C ₆ D ₆ (ppm)	-26.5	-24.9	-26.9	-14.9	-14.7	-15.0	-48.4

Tableau 3: Ligands 1a-g: rendements et déplacement chimique en RMN³¹P

En oligomérisation, l'influence des substituants sur la sélectivité et la productivité n'est plus à démontrer. Cette synthèse a donc été réalisée avec différentes phosphines et différentes amines. Les réactions ont été menées avec la diphénylphosphine (**1a-c**), la dicyclohexylphosphine (**1d-f**) et la di-*n*-butylphosphine (**1g**). Trois amines différentes ont été utilisées (l'*iso*-propylamine, la *tert*-butylamine et l'aniline) dans le cas des ligands phényles et cyclohexyles **1a-f**. En ce qui concerne le dérivé di-*n*-butyle qui est difficile à manipuler en raison de sa sensibilité à l'air, un seul ligand a été synthétisé à partir de l'*iso*-propylamine (**1g**). Tous les ligands ont été obtenus sous forme de solide blanc avec de bons rendements après trituration de l'huile résultante dans un mélange méthanol/éther de pétrole (1/2) (Tableau 3). Ils ont été caractérisés par RMN ³¹P, ¹H, ¹³C et spectrométrie de masse.

Si la coordination des ligands PCNCP aux métaux de transition tels que le palladium et le rhodium⁵² a été déjà étudiée et les complexes ainsi obtenus utilisés en catalyse tels que la réaction de Heck pour les complexes de palladium⁵², leur coordination au chrome n'avait jamais été étudiée et celle au nickel très peu exploitée.⁷³ C'est pourquoi et afin d'utiliser les complexes résultant en oligomérisation de l'éthylène, la coordination de ces ligands PCNCP au chrome et au nickel a été menée à bien.

⁷² M. Keles, Z. Aydin, O. Serindag, *J. Organomet. Chem.* **2007**, 692, 1951

⁷³ a) C. J. Curtis, A. Miedaner, R. Ciancanelli, W.W. Ellis, B. C. Noll, M. R. DuBois, D. L. DuBois, *Inorg. Chem.* **2003**, 42, 216 b) K. Redin, A. D. Wilson, R. Newell, M. R. DuBois, D. L. DuBois, *Inorg. Chem.* **2007**, 46, 1268

B.2. Coordination au chrome(III) et au nickel (II)

B.2.1 Coordination au chrome

La synthèse des complexes de Cr(III) se fait par l'addition de $[\text{CrCl}_3(\text{THF})_3]$ à une solution de **1a-g** dans le THF à température ambiante, la coordination est indiquée par un changement de couleur immédiat de violet à bleu foncé (Schéma 38). Les complexes **2a-g** ont été ainsi préparés et ont été isolés sous forme de solides bleus avec de bons rendements après précipitation avec l'éther de pétrole (Tableau 4).

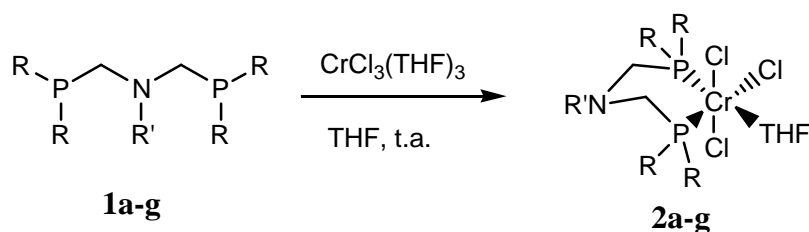


Schéma 38: Coordination des ligands PCNCP au Chrome(III)

2	a	b	c	d	e	f	g
R	Ph	Ph	Ph	Cy	Cy	Cy	<i>n</i> -Bu
R'	<i>i</i> -Pr	<i>t</i> -Bu	Ph	<i>i</i> -Pr	<i>t</i> -Bu	Ph	<i>i</i> -Pr
rendement	95%	97%	93%	99%	91%	98%	93%

Tableau 4: Complexes **2a-g**

Etant donné le caractère paramagnétique des complexes Cr(III) d^3 , les complexes **2a-g** n'ont pas pu être caractérisés en RMN (signaux larges inexploitable) mais par analyse élémentaire. Dans le cas du complexe **2d**, des monocristaux ont pu être obtenus par évaporation lente d'une solution saturée du complexe dans le THF, ces derniers ont été analysés par diffraction des rayons X. Une vue de cette structure RX est présentée ci-dessous (Figure 3) et les paramètres métriques les plus significatifs sont listés dans la légende.

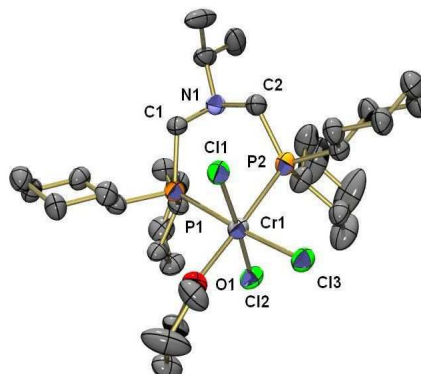


Figure 3 : Vue ORTEP du complexe **2c**. Ellipsoïdes thermiques dessinés à une probabilité de 50%. Les atomes d'hydrogène ont été omis pour plus de clarté. Distances (Å) et angles (°) sélectionnés: P1-Cr1 2.518(2), P1-C1 1.836(5), C1-N1 1.457(6), N1-C2 1.465(7), C2-P2 1.863(5), P2-Cr1 2.466(2), Cr1-Cl1 2.320(2), Cr1-Cl2 2.314(2), Cr1-Cl3 2.311(2), Cr1-O1 2.104(3), P1-C1-N1 116.3(4), C1-N1-C2 112.8(4), N1-C2-P2 116.1(4), C2-P2-Cr1 113.6(2), P2-Cr1-P1 85.90(5), P2-Cr1-Cl1 86.94(6), P2-Cr1-Cl3 90.16(6), P2-Cr1-Cl2 92.82(6), P2-Cr1-O1 177.4(1), P1-Cr1-Cl1 85.53(6), P1-Cr1-Cl2 89.72(6), Cl3-Cr1-Cl1 91.44(6).

Le complexe **2d** présente une structure monomérique et une géométrie octaédrique. Le ligand PCNCP se comporte comme un ligand bidente où l'azote ne participe pas à la coordination, ceci est indiqué par une distance Cr-N très longue (4.017 Å). En conséquence, la sphère de coordination est complétée par une molécule de THF qui est localisée en trans d'un phosphore. Ce complexe n'est pas le premier exemple de complexe bidente phosphino-CrCl₃(THF), récemment, Overett et ses collaborateurs ont décrit une structure similaire portant le 1,2-bis(diphénylphosphino)benzène comme ligand.⁷⁴ Les paramètres métriques du complexe **2d** sont comparables à ceux de ce complexe excepté l'angle P-Cr-P qui est plus grand dans le cas du complexe **2d** (85,90° vs 77.82°).

B.2.2. Coordination au nickel

La synthèse des complexes de Ni(II) se fait par l'addition du précurseur [NiBr₂(DME)] à une solution de **1a-g** dans le THF à température ambiante, la coordination est accompagnée d'un net changement de couleur du marron-rose au rouge foncé (*Schéma 39*). Les complexes **3a-c** et **3f** ont été préparés selon cette méthode et ont été isolés sous forme de solides rouge avec de bons rendements.

⁷⁴ M. J. Overett, K. Blann, A. Bollmann, R. de Villiers, J. T. Dixon, E. Killian, M. C. Maumela, D. S. McGuinness, D. H. Morgan, A. Rucklidge, A. M. Salvin, *J. Mol. Cat. A* **2008**, 283, 114

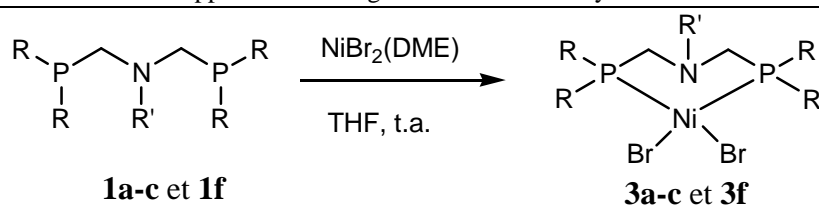


Schéma 39 : Coordination des ligands PCNCP au Nickel (II)

3	a	b	c	f
R	Ph	Ph	Ph	Cy
R'	<i>i</i> -Pr	<i>t</i> -Bu	Ph	Ph
rendement	84%	88%	81%	93%

Tableau 5 : Complexes 3a-c et 3f

Les complexes ont été analysés en analyse élémentaire et par diffraction des rayons X. En RMN³¹P{H}, aucun signal n'a pu être observé à température ambiante, suggérant la formation d'un complexe paramagnétique soit un complexe de nickel(II) d⁸ adoptant une géométrie tétraédrique. Cependant les analyses par diffraction des rayons X des monocristaux, obtenus par diffusion d'hexane dans une solution du complexe dans le dichlorométhane, montrent une géométrie plan carré pour tous les complexes. Une vue de la structure RX du complexe **3c** est présentée ci-dessous (*Figure 4*) et les paramètres métriques les plus significatifs sont listés dans la légende.

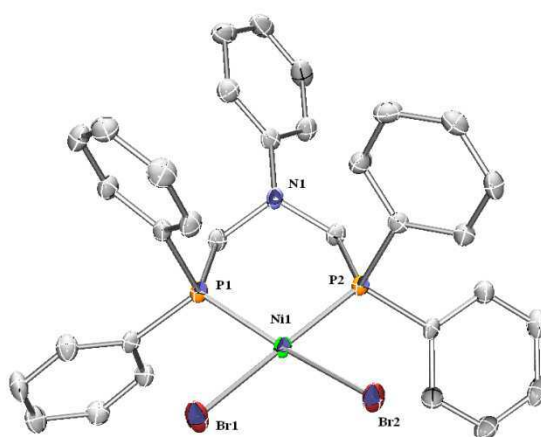


Figure 4 : Vue ORTEP du complexe **3c**. Ellipsoïdes thermiques dessinés à une probabilité de 50%. Les atomes d'hydrogène ont été omis pour plus de clarté. Distances (Å) et angles (°) sélectionnés: P1-Ni1 2.1671(8), P1-C1 1.848(3), C1-N1 1.458(3), N1-C2 1.460(3), C2-P2

1.847(3), P2-Ni1 2.1651(8), Ni1-Br1 2.3438(4), Ni1-Br2 2.3192(5), P1-C1-N1 112.0(2), C1-N1-C2 112.1(2), N1-C2-P2 113.0(2), C2-P2-Ni1 119.1(2), P2-Ni1-P1 94.75(3), P2-Ni1-Br1 176.82(2), P2-Ni1-Br2 86.58(2), P1-Ni1-Br1 87.37(2), P1-Ni1-Br2 170.23(3), Br2-Ni1-Br1 90.93(2).

Le complexe **3d** présente une structure monomérique et une géométrie plan carré (angle Br1-Ni1-Br2= 90.93°). Ici aussi encore, seuls les phosphores sont coordonnés au métal ; le ligand PCNCP se comporte comme un ligand bidentate avec une distance Ni-N de 3.713 Å. La géométrie observée ne concorde pas avec les analyses RMN à température ambiante où aucun signal n'a été observé. Les analyses des complexes **3a** et **3f** dans le CDCl₃ ont été alors menées à température variable. Tandis que le spectre RMN¹H du complexe **3f** à +30°C montre des signaux larges ; à +40°C des signaux de multiplicités bien définies correspondants au ligand coordonné sont observés et le spectre RMN³¹P{H} montre un singulet à +20.2 ppm. Pour le complexe **3d**, à +50°C les signaux restent larges, il serait nécessaire de chauffer davantage (dans un autre solvant) pour obtenir un spectre bien défini.

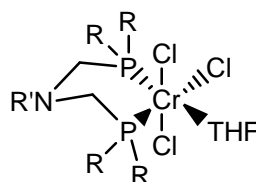
En parallèle, des études théoriques ont été menées pour essayer de comprendre ce phénomène. Les calculs ont été conduits pour deux complexes représentatifs des complexes synthétisés. Les complexes **3a** et **3b** ont été modélisés par (NiBr₂(R₂PCH₂NR'CH₂PR₂ : R= Ph et R'= Me) et le complexe **3f** a été calculé sans modélisation. Pour chaque complexe, deux géométries ont été considérées (plan carré (S=0, singulet) et tétraédrique (S=1, triplet)) et les écarts énergétiques entre les deux géométries calculés. Afin de limiter le temps des calculs, la base 6-311++G* a été utilisée pour les atomes du métallacycle et les bromes alors que les autres atomes ont été décrits avec la base 3-21G* pour minimiser le nombre de fonctions. Le nickel a été décrit avec la base et le potentiel de cœur effectif associé Lan2fz ECP. Chaque structure a été optimisée et pour les deux complexes, la géométrie tétraédrique est toujours plus stable que la géométrie plan carré, en accord avec l'absence de signaux ou de signaux larges en RMN à basse température. Cependant, les calculs donnent un très faible écart entre les deux géométries pour le complexe **3f** ($\Delta H = 2.2 \text{ kcal mol}^{-1}$, $\Delta G = 4.5 \text{ kcal mol}^{-1}$) (écart dans la limite d'erreur des calculs) alors que pour les dérivés R= Ph et R'=Me ils donnent un écart plus important ($\Delta H = 9.7 \text{ kcal mol}^{-1}$, $\Delta G = 13.0 \text{ kcal mol}^{-1}$). Ceci est en parfait accord avec les observations expérimentales puisqu'en RMN du proton l'élévation de la température à +40°C suffit à obtenir des signaux bien définis (géométrie plan carré) pour le complexe **3f** tandis que

pour le complexe **3a** l'élévation doit être plus importante. Par ailleurs, l'observation d'une géométrie plan carré pour la structure RX pourrait être justifié par un effet packing.⁷⁵

B.3. Application en oligomérisation

B.3.1. Les complexes du chrome : tri- vs tétramérisation

L'activité catalytique des complexes de chrome **2a-g** a été évaluée en oligomérisation de l'éthylène. Les expériences ont été menées à 45°C en présence de MAO (méthylaluminoxane) avec un ratio MAO/Cr de 300 et ceci dans le toluène sous 30 bars d'éthylène. Les performances catalytiques sont présentées dans le tableau ci-dessous (Tableau 6).



	Catalyseur	T/°C	%C ₄ [1-C ₄]	%C ₆ [1-C ₆]	%C ₈ [1-C ₈]	%C ₁₀₊	Productivité (g/g(Cr)/h)
1	2a R=Ph/R'=i-Pr	45	6[51]	88[98]	4[81]	2	2106
2	2b R=Ph/R'=t-Bu	45	4[59]	67[91]	20[85]	9	527
3	2c R=Ph/R'=Ph	45	3[57]	90[98]	4[87]	3	2335
4	2d R=Cy/R'=i-Pr	45	1[35]	97[95]	1[99]	1	4579
5	2e R=Cy/R'=t-Bu	45	1[20]	90[92]	2[99]	7	4003
6	2f R=Cy/R'=Ph	45	-	99[97]	1[99]	-	5300
7	2g R=nBu/R'=i-Pr	45	-	78[99]	21[98]	1	5127
8	2f R=Cy/R'=Ph	70	-	99[98]	1[99]	-	8535

⁷⁵ G. R. Van Hecke, W. D. Horrocks, *Inorg. Chem.* **1966**, 5, 1968

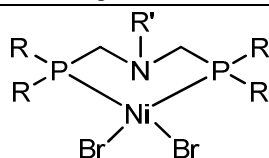
9^a	2f	45	-	98[98]	1[99]	1	4892
	R=Cy/R'=Ph						
10^b	2f	70	-	99[98]	1[99]	-	9783
	R=Cy/R'=Ph						

Tableau 6: Résultats catalytiques des complexes 2a-g en oligomérisation a) 50 bars d'éthylène b) MAO/Cr: 600 équivalents

Quelle que soit l'expérience, aucun polymère n'est observé, ni sous produit C₆ cyclique contrairement au cas du processus de tétramérisation de Sasol.⁵⁰ Les complexes portant des substituants phényles sur le phosphore ont systématiquement une productivité plus faible que les complexes portant des substituants alkyles (Cy et *n*-Bu) (Tableau 6, entrée 1-3 vs 4-7), ainsi qu'une sélectivité en C₆ moins importante. D'autre part, les dérivés cyclohexyles ont une bonne activité et sélectivité en hex-1-ène. Et dans une moindre mesure, l'encombrement stérique sur l'amine central semble avoir une influence négative sur l'activité (Tableau 6, entrée 5 vs 4 et 6). Mais l'influence la plus nette vient du substituant du phosphore. Le remplacement des cyclohexyles (**2d-f**) par des *n*-butyles (**2g**) entraîne une chute de la sélectivité en C₆ au profit de la sélectivité en C₈; la sélectivité alpha étant maintenue. En définitive, les résultats les plus satisfaisants sont obtenus avec le complexe **2f** qui donne une excellente sélectivité envers la trimérisation (99%). Par conséquent, des expériences pour optimiser ses performances ont été entreprises. Il a été montré qu'en augmentant la température de 45°C à 70°C, la productivité augmentait (Tableau 6, entrée 6 vs 8). Au contraire, l'augmentation de la pression de 30 bars à 50 bars n'améliore pas la productivité. Finalement, l'amélioration de l'activité catalytique a été trouvée en doublant la quantité de MAO et en menant la réaction à 70°C. Cependant, la faible activité de ces complexes les classe dans la catégorie des moins performants. Néanmoins, l'effet de remplacer un cyclohexyle par un butyle sur la sélectivité C₆/C₈ est intéressant (jamais observé auparavant) et a été rationalisé par calculs DFT (voir partie C de ce chapitre).

B.3.2. Les complexes du nickel : dimérisation

L'activité catalytique des complexes de nickel **3a-c** et **3f** a été testée en oligomérisation de l'éthylène. Les expériences ont été menées à température ambiante en présence de MAO (méthylaluminoxane) avec un ratio MAO/Cr de 300, dans le toluène sous 30 bars d'éthylène. Les performances catalytiques sont présentées dans le tableau ci-dessous.



	Catalyseur	T/°C	%C ₄ [1-C ₄]	%C ₆ [1-C ₆]	%C ₈ [1-C ₈]	%C ₁₀₊	TOF (g/g(Ni)/h)
1	3a R=Ph/R'=i-Pr	25	98[83]	2[78]	-	-	12101
2	3b R=Ph/R'=t-Bu	25	93[70]	7[51]	-	-	11700
3	3c R=Ph/R'=Ph	25	93[84]	7[10]	-	-	9816
4	3f R=Cy/R'=Ph	25	91[88]	2[59]	-	-	9016
5	NiBr ₂ (DME)	25	95[83]	5[29]		-	16000

Tableau 7 : Résultats catalytiques des complexes 3a-c et 3f en oligomérisation

Aucun polymère n'a été observé quelle que soit l'expérience. D'une façon générale, les complexes portant des substituants phényles sur le phosphore ont une productivité plus importante que les complexes portant des substituants cyclohexyles (Tableau 7, entrée 1-3 versus 5). Quels que soient les substituants sur le phosphore, la sélectivité pour le but-1-ène est bonne (supérieure à 90%). La nature du substituant sur l'amine centrale semble diminuer la sélectivité en but-1-ène (Tableau 7, entrée 2 vs 1 et 3). Cependant, la productivité des complexes **3a-c** et **3f** n'est que modérée par rapport au précurseur [NiBr₂(DME)] dont la productivité est de 16 000 g/g(Cr)/h. Etant donné ces résultats quelque peu décevants des complexes [PCNCPNiBr₂] par comparaison à ceux du précurseur, aucune tentative de réaction pour optimiser les résultats n'a été entreprise.

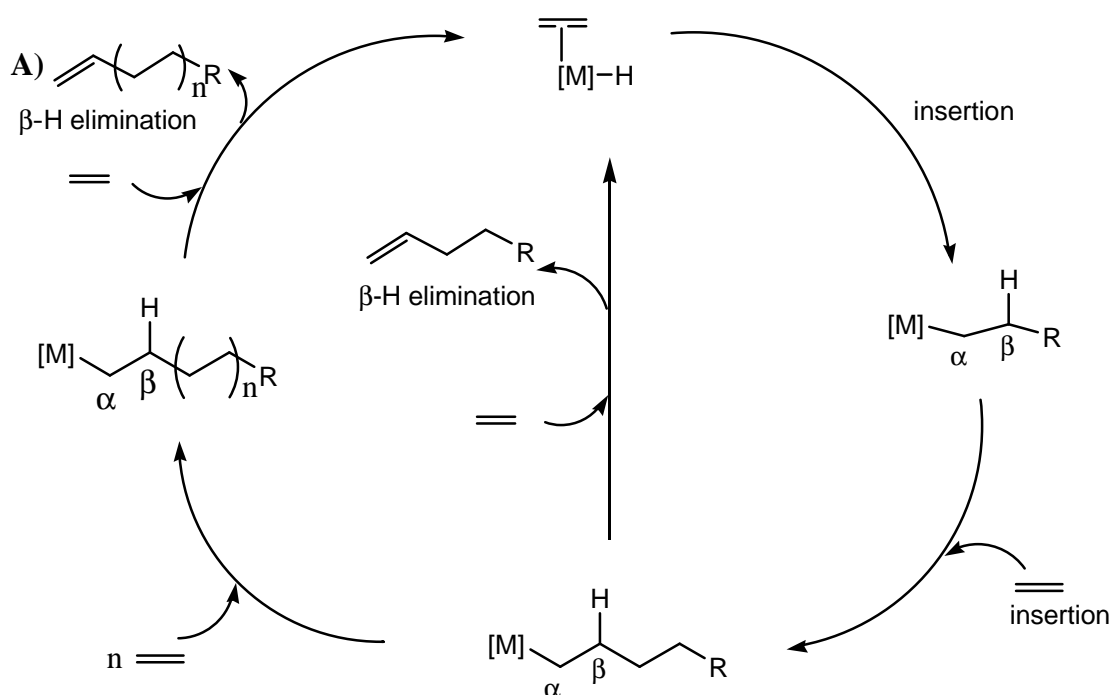
Il a été observé dans le cas des complexes du chrome que le remplacement des cyclohexyles par des *n*-butyles entraînait une chute de la sélectivité en C₆ au profit de C₈. Une étude théorique a alors été entreprise pour tenter de rationaliser cette observation.

C. Etude Mécanistique/complexe du chrome

Avant de présenter les études théoriques menées sur nos systèmes catalytiques PCNCP-Chrome, il est nécessaire de faire un état des lieux de ce qui est connu. En ce qui concerne le mécanisme d'oligomérisation catalysée par des métaux de transition, deux mécanismes peuvent être considérés : le mécanisme Cossee-Arlman et le mécanisme de type métallacyclique. Il sera aussi discuter le degré d'oxydation du chrome dans le cycle catalytique.

C.1. Mécanisme métal-hydrure/Cossee-Arlman

Avant même la découverte de la sélectivité de l'oligomérisation, le mécanisme de celui-ci était compris. Le premier mécanisme proposé implique des espèces métal-alkyles et métal-hydrure et est connu comme le « mécanisme métal-hydrure ». Depuis les études originales menées par Cossee et Arlman⁷⁶ en 1964, il est souvent dénommé le mécanisme de Cossee Arlman (*Schéma 40, A*).



⁷⁶ a) P. Cossee, *J. Catal.* **1964**, 3, 80 b) E. J. Arlman, P. Cossee, *J. Catal.* **1964**, 3, 99

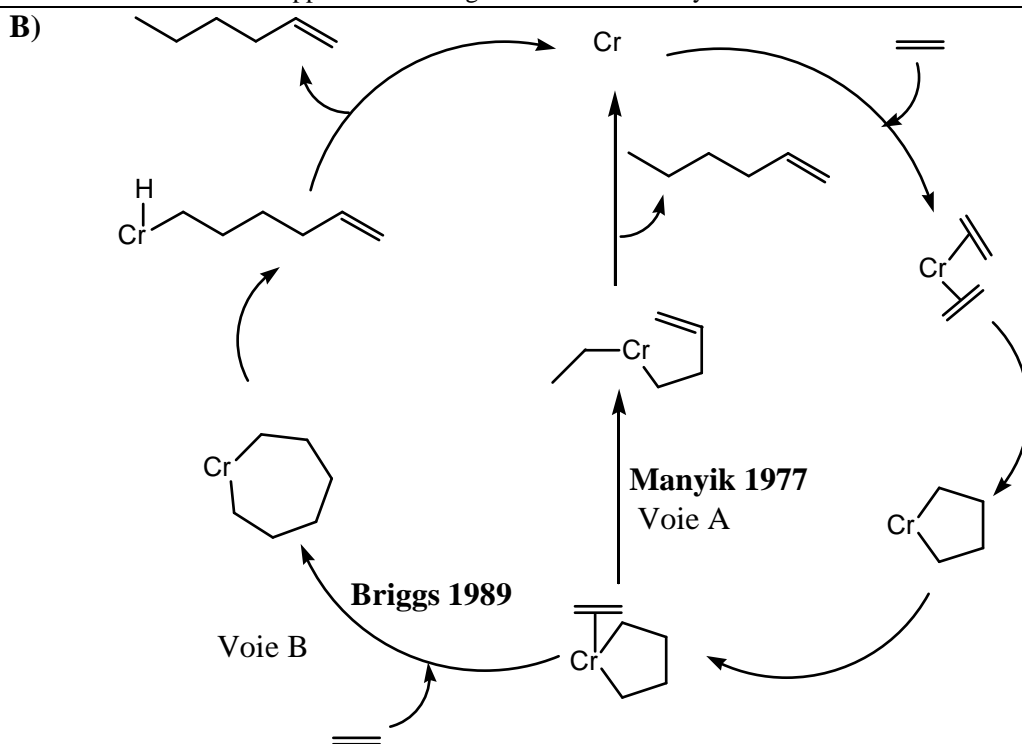


Schéma 40: Mécanisme de type Cossee-Arlman A) et de type métallacyclique B)

Avant de réagir avec l'éthylène, l'espèce catalytique active (l'espèce métal-hydrure) est formée *in-situ* par réaction du métal avec l'activateur (sels d'aluminium tels que Et_3Al , Et_2AlCl , Aluminoxane). Après coordination de l'éthylène au métal et son insertion dans la liaison M-H, il y a formation d'un complexe métal-alkyle qui possèdent alors un site de coordination vacant sur lequel vient se coordonner une molécule d'éthylène supplémentaire qui s'insérera à nouveau dans la liaison métal-carbone. Ces étapes coordination/insertion se répètent pour former des espèces métal-alkyles avec des chaînes de longueurs différentes. Cependant, à chaque fois qu'une espèce métal-alkyle est formé lors de ce mécanisme, l'insertion de l'éthylène peut être directement suivie par un β -H élimination libérant ainsi l'alpha-oléfine correspondante et l'espèce catalytique active. Le cycle catalytique peut recommencer.

La sélectivité du catalyseur vis-à-vis des différentes longueurs de chaînes dépend du taux d'insertion par rapport du taux d'élimination. Dans le cas où le taux d'insertion est plus important que le taux d'élimination, des polymères à longues chaînes vont être formés. Par contre, si le taux d'insertion et d'élimination sont sensiblement identiques, les oligomères

formés suivront une distribution mathématique de longueurs de chaînes différentes : distribution Schulz-Flory.⁷⁷

C.2. Mécanisme par métallacycle

Dès la découverte de la trimérisation sélective de l'éthylène, un autre type de mécanisme a été proposé par Manyik.¹⁴ Celui-ci met en jeu des intermédiaires métallacycliques (*Schéma 40, B, Voie A*). Après génération de l'espèce catalytique par activation du pré-catalyseur par du MAO, la coordination de deux molécules d'éthylène au centre métallique est suivie de la formation d'un chromacyclopentane par un couplage oxydant. Cette éventualité est corroborée à la synthèse de platinocyclopentane par McDermott.⁷⁸ Cependant l'agrandissement du métallacycle n'était pas encore suggéré par Manyik à ce moment là. Il proposait plutôt la coordination d'un éthylène supplémentaire au chromacyclopentane pour conduire à un complexe éthyl butényl chrome par un β -H transfert. L'hex-1-ène est ensuite libéré par élimination réductrice.

Quelques années plus tard, Briggs³² suggéra un chemin légèrement différent pour la trimérisation de l'éthylène impliquant un chromacycloheptane résultant de l'insertion d'un éthylène dans le chromacyclopentane plutôt que la formation de l'espèce éthyl butényl chrome suggéré par Manyik (*Schéma 39, B, voie B*). Cette hypothèse est validée par des études montrant que la décomposition thermique de platinocycloheptane conduit sélectivement au hex-1-ène. Briggs postulait que la formation du hex-1-ène résultait d'une élimination réductrice de l'espèce hydruure hénényl chrome obtenu par un transfert β -H du chromacycloheptane. Récemment, des calculs DFT menés par Qi et son équipe sur le système $\text{Cr}(\text{2-EH})_3$, PIBAO et 1, 2-diméthoxyéthane (DME) confirme ce postulat.⁷⁹ Actuellement, le mécanisme par des intermédiaires métallacycles⁸⁰ est bien établi pour la trimérisation et notamment grâce à des études avec de l'éthylène deutéré réalisées dans le cas des systèmes BP PNP (British petroleum)⁸¹ et PNP Sasol⁸². Cependant, la question sur le degré d'oxydation (et l'état de spin qui en dépend) de l'espèce catalytique après activation par des organoaluminiums reste le sujet de nombreux débats.⁸³

⁷⁷ a) G. V. Z. Schulz, *Phys. Chem., Abt. B* **43**, **1939**, 25 b) P.J. Flory, *J. Am. Chem. Soc.* **1940**, 62, 1561

⁷⁸ a) J. X. McDermott, J. F. White, G. M. Whitesides, *J. Am. Chem. Soc.* **1973**, 95, 4451 b) J. X. McDermott, J. F. White, G. M. Whitesides, *J. Am. Chem. Soc.* **1976**, 98, 6521

⁷⁹ Y. Qi, Q. Dong, L. Zhong, Z. Liu, P. Qiu, R. Cheng, X. He, J. Vanderbilt, B. Liu, *Organometallics* **2010**, 29, 1588

⁸⁰ R. Emrich, O. Heinemann, P. W. Jolly, C. Krüger, G. P. J. Verhovnik, *Organometallics* **1997**, 16, 1511

⁸¹ a) T. Agapie, S. J. Schofer, J. A. Labinger, J. E. Bercaw, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, 126, 1304 b) S. J. Schofer, M. W. Day, L. M. Henling, J. A. Labinger, J. E. Bercaw, *Organometallics*, **2006**, 25, 2743 c) T. Agapie, J. A. Labinger, J. E. Bercaw, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, 129, 14281

⁸² M. J. Overett, K. Blann, A. Bollmann, J. T. Dixon, D. Haasbroek, E. Killian, H. Maumela, D. S. McGuinness, D. H. Morgan, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, 127, 10723

⁸³ a) C. N. Temple, A. Jabri, P. Crewson, S. Gambarotta, I. Korobkov, R. Duchateau, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **2006**, 45, 7050 b) A. Jabri, C. Temple, P. Crewdson, S. Gambarotta, I. Korobkov, R. Duchateau, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, 128, 9238 c)

C.3. Degré d'oxydation du Chrome

Il est clair que, dans le mécanisme de type métallacyclique, le processus induit un couple rédox à 2 électrons. En effet, lors du couplage oxydant des deux molécules d'éthylène dans la première étape pour former le chromacyclopentane, le centre métallique est oxydé (M^n à M^{n+2}) et est réduit (M^{n+2} à M^n) lors de l'élimination réductrice. Pour autant, le degré d'oxydation des espèces impliquées n'est pas connu avec certitude. Deux couples rédox peuvent être envisagés: Cr(II)/Cr(IV) et Cr(I)/Cr(III).

Le couple Cr(II)-Cr(IV) est le couple rédox proposé pour le système phényloxyde de trimérisation développé par l'IFP suite à des mesures de susceptibilités magnétiques du système catalytique par Morgan et son équipe.⁸⁴ Ce même couple rédox a été évoqué pour le système pyrrolide de Phillips⁸⁵ et pour les systèmes bis-sulphanyléthylamine et bis-phosphinyléthylamine de Sasol. D'autant que pour ces derniers, les complexes de Cr(II) sont également actifs en trimérisation.⁸⁶

Une étude récente de Rensburg⁸⁷ et son équipe qui se focalise sur le modèle de la paire d'ion $[MAO^- Cr^+]$ de l'espèce intermédiaire active du chrome cationique dans le système PNP Sasol, propose le couple rédox Cr(I)/Cr(III) comme pour le système cyclopentadiényl-Chrome.⁸⁸

Dans l'étude menée, comme nous utilisons des pré-catalyseurs de Cr(III) qui sont activés par le MAO, il est raisonnable de postuler un mécanisme impliquant un couple Cr(I)/Cr(III). Des récentes études de RPE faites *in-situ* lors de trimérisation de l'éthylène par le système découvert par Manyik ($Cr(2-EH)_3$, PIBAO) vont également dans ce sens.⁸⁹

C.4. Etudes mécanistiques des systèmes PCNCP-Chrome

Des calculs théoriques ont été menés pour comprendre l'influence des effets stériques des substituants du phosphore sur la sélectivité C_6/C_8 . L'étude est focalisée sur la formation du chromacyclononane versus l'élimination de l'hex-1-ène. Selon le mécanisme métallacycle

C. N. Temple, S. Gambarotta, I. Korobkov, R. Duchateau, *Organometallics* **2007**, 26, 4598 d) A. Jabri, C. B. Mason, Y. Sim, S. Gambarotta, T. J. Burchell, R. Duchateau, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **2008**, 47, 9717 e) R. D. Köhm, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **2007**, 47, 245

⁸⁴ D. H. Morgan, S. L. Schwikkard, J. T. Dixon, J. J. Nair, R. Hunter, *Adv. Synth. Catal.* **2003**, 245, 939

⁸⁵ W. J. van Rensburg, C. Grové, J. P. Steynberg, K. B. Stark, J. J. Huyser, P. J. Steynberg, *Organometallics*, **2004**, 23, 1207

⁸⁶ a) D. S. McGuinness, D. B. Brown, R. P. Tooze, F. M. Hess, J. T. Dixon, A. M. Z. Slawin, *Organometallics* **2006**, 25, 3605 b) I. Vidyaratna, I. Korobkov *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **2009**, 48, 6552

⁸⁷ W. J. van Rensburg, J. A. van der Berg, J. P. Steynberg, *Organometallics*, **2007**, 26, 1000

⁸⁸ B. Blom, G. Klatt, J. C. Q. Fletcher, J. R. Moss, *Inorg. Chim. Acta* **2007**, 360, 2890

⁸⁹ I. Y. Skobelev, V. N. Panchenko, O. Y. Lyakin, K. P. Bryliakov, V. A. Zakharov, E. P. Talsi *Organometallics* **2010**, 29, 2943

postulé, la formation de l'hex-1-ène résulte d'un transfert d'hydrogène (3,7) ou d'un transfert d'hydrure en bêta du chromacycloheptane suivi d'une élimination réductrice. La formation de l'oct-1-ène nécessite quant à elle, l'insertion d'une molécule d'éthylène supplémentaire dans le chromacycloheptane pour former le chromacyclononane à partir duquel l'oct-1-ène se libère par les mêmes étapes réductrices. Ces différentes étapes catalytiques sont présentées sur le schéma ci-dessous (*Schéma 41*).

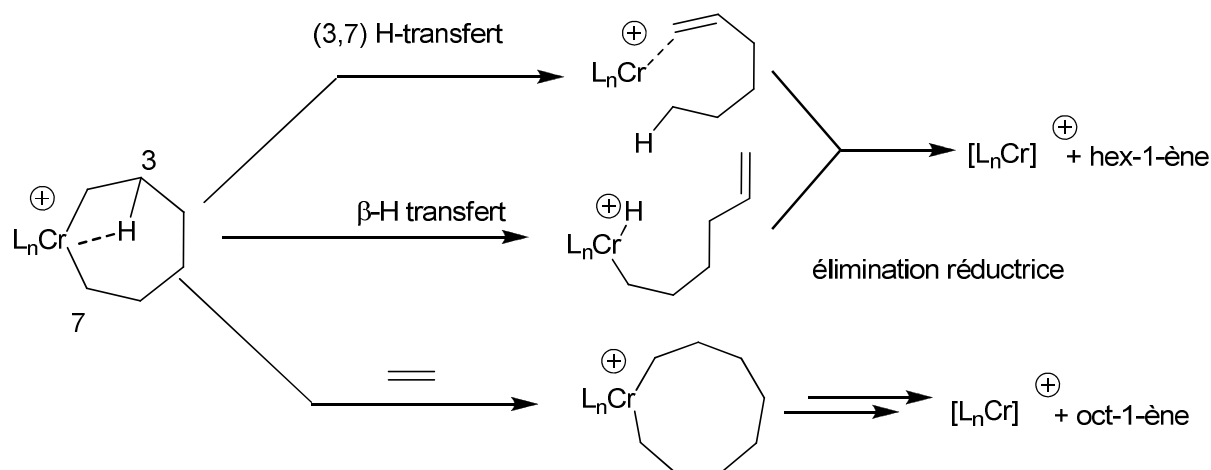


Schéma 41: Evolution possible du chromacycloheptane

Tous les calculs ont été réalisés avec Gaussian 03⁹⁰ en utilisant la fonctionnelle PBE PBE⁹¹ qui donne habituellement les résultats les plus satisfaisants pour des dérivés à bas spin. En effet, les complexes de chrome (III) ($s^1 d^2$) peuvent adopter deux configurations électroniques : quadruplet ($S=3/2$) ou doublet ($S=1/2$). Dans toutes les études menées ici, les complexes du chrome (III) ont tous été trouvés plus stables dans leur configuration électronique quadruplet comme cela est le cas dans d'autres exemples de la littérature (mesure de la susceptibilité magnétique).^{81b,92,85,93} Pour les complexes de Cr(I) (complexes d^5) qui peuvent adopter les configurations bas spin ou haut spin ($S=1/2$ ou $3/2$ ou $5/2$), les calculs montrent également que l'état quadruplet est le plus stable ($S=3/2$).

Quatre approximations ont été faites pour limiter le temps des calculs dû à la taille des systèmes considérés. Premièrement, seuls ont été considérés les effets stériques sur le

⁹⁰ M. J. Frisch et al. *Gaussian 03, Revision B.05*, Gaussian, Inc., Pittsburgh PA, **2003**

⁹¹ a) J. P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof, *Phys. Rev. Lett.* **1996**, 77, 3865 b) A. D. J. Becke, *J. Phys. Chem.* **1993**, 98, 5648 c) J. P. Perdew, Y. Wang, *Phys. Rev. B* **1992**, 45, 13244 d) A. K. Rappe, C. J. Kasewit, K. S. Colwell, W. A. Goddard III, W. M. Skiff, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, 114, 10024

⁹² a) M. J. Carney, N. J. Robertson, J. A. Halfen, L. N. Zakharov, A. L. Rheingold, *Organometallics*, **2004**, 23, 6184 b) M. Ganesan, F. P. Gabbaï, *Organometallics*, **2004**, 23, 4608

⁹³ a) R. Cohen, E. Weitz, J. M. L. Martin, M. A. Ratner, *Organometallics*, **2004**, 23, 2315 b) E. Collange, D. Duret, R. Poli, *Dalton Trans.* **1999**, 875 c) I. Cacelli, D. W. Keogh, R. Poli, A. Rizzo, *New J. Chem.* **1997**, 21, 133 d) J. S. Hess, S. Leelasubcharoen, A. L. Rheingold, D. J. Doren, K. H. Theopold, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, 124, 2454 e) C. W. Hoganson, D. J. Doren, K. H. Theopold, *Macromolecules*, **2004**, 37, 566

phosphore (le plus significatif expérimentalement), le substituant sur l'azote a donc été systématiquement remplacé par un méthyle. Deuxièmement, le *n*-Bu est remplacé par un Et, il est admis que le fragment CH₂CH₃ loin du centre métallique n'influence pas la catalyse. Troisièmement, les substituants sur le phosphore (éthyle et cyclohexyle) ont été décrits en utilisant la base 3.21G* pour minimiser le nombre de fonctions ; tous les autres atomes non métalliques en utilisant la base 6.31G*. Quatrièmement, le rôle du MAO n'est pas considéré. Cette approximation est corroborée par les travaux de Rensburg et ses collaborateurs qui montrent que pour le système Sasol à ligand PNP, le complexe pair-ion dissocié est probablement l'espèce favorisée dans le milieu réactionnel quand l'éthylène est introduit.⁶⁴ Ci-dessous, un schéma représente la nomenclature des différents composés considérés en calculs (*Figure 5*).

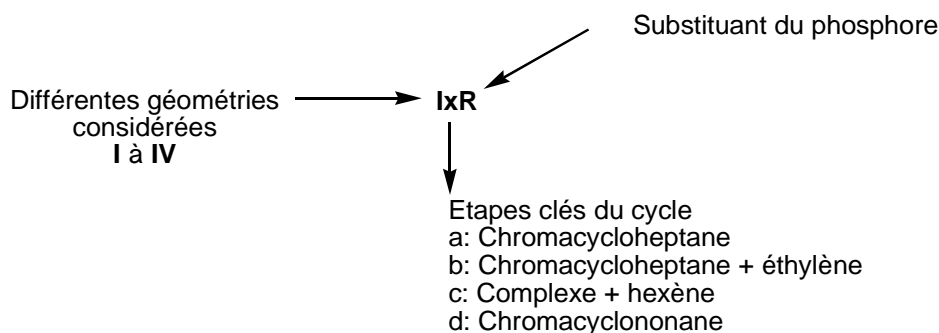


Figure 5: Nomenclature des différents composés calculés

Le chromacycloheptane peut adopter deux géométries: d'une part une géométrie plan carré distordu dans laquelle le ligand bidente et le cycle sont liés au chrome dans le même plan et d'une autre part une géométrie tétraédrique distordue. Malgré plusieurs tentatives pour optimiser la structure plan carré, tous les calculs convergent vers la géométrie tétraédrique distordu **IaR** (R=Et, Cy), dans laquelle l'un des carbones en alpha du métallacycle se met en position apicale. Les deux structures présentent une interaction β -H agostique ($d(\text{Cr-H})=1.955\text{\AA}$ dans la structure **IaEt** et $d(\text{Cr-H})=1.971\text{\AA}$ dans la structure **IaCy**) dans laquelle l'hydrogène occupe une position équatoriale. Plusieurs autres conformations du métallacycle, ne portant pas l'interaction β -H agostique, ont été calculées mais ont été trouvées plus hautes en énergie. Une vue du chromacycloheptane **IaEt** est présentée sur la figure ci-dessous (*Figure 6*) et les longueurs de liaisons et les angles les plus significatifs en légende.

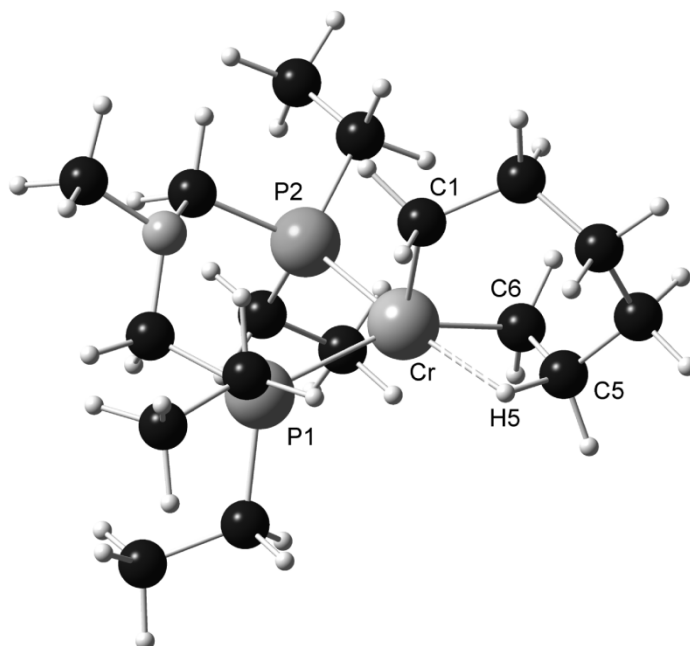


Figure 6. Géométrie optimisée du complexe théorique **IaEt**. Distances (Å) et angles (°) sélectionnés: P1-Cr 2.505, P2-Cr 2.411, Cr-C1 2.027, Cr-C6 2.010, C6-C5 1.516, C5-H5 1.171, H5-Cr 1.956, P1-Cr-P2 90.630, Cr-C6-C5 83.523, C6-C5-H5 111.390, C5-H5-Cr 95.676.

La coordination d'une molécule d'éthylène supplémentaire sur **IaR** a été ensuite étudiée. Deux possibilités sont à considérer : soit la molécule d'éthylène vient occuper la position apical libre pour conduire à un complexe octaèdre distordu **IbEt'**, soit elle se place en position équatoriale occupée par l'interaction β -H agostique pour former un complexe pyramide à base carrée distordu **IbEt**. L'optimisation des deux complexes **IbEt** et **IbEt'** a conduit à des minima dans le cas du dérivé *n*-éthyle, mais pour les dérivés cyclohexyles seul le complexe pyramide carré distordu **IbCy** a pu être optimisé. Les tentatives pour minimiser une structure analogue à **IbEt'** dans le cas du dérivé cyclohexyle ont seulement conduit à une structure sans interaction entre le complexe **IaCy** et la molécule d'éthylène (*Schéma 42*). Comme deux molécules sont impliquées dans cette transformation, les énergies libres Gibbs ont été préférées par rapport aux énergies internes ΔE bien qu'il soit connu que l'entropie est toujours légèrement surestimée dans les calculs en phase gazeuse.

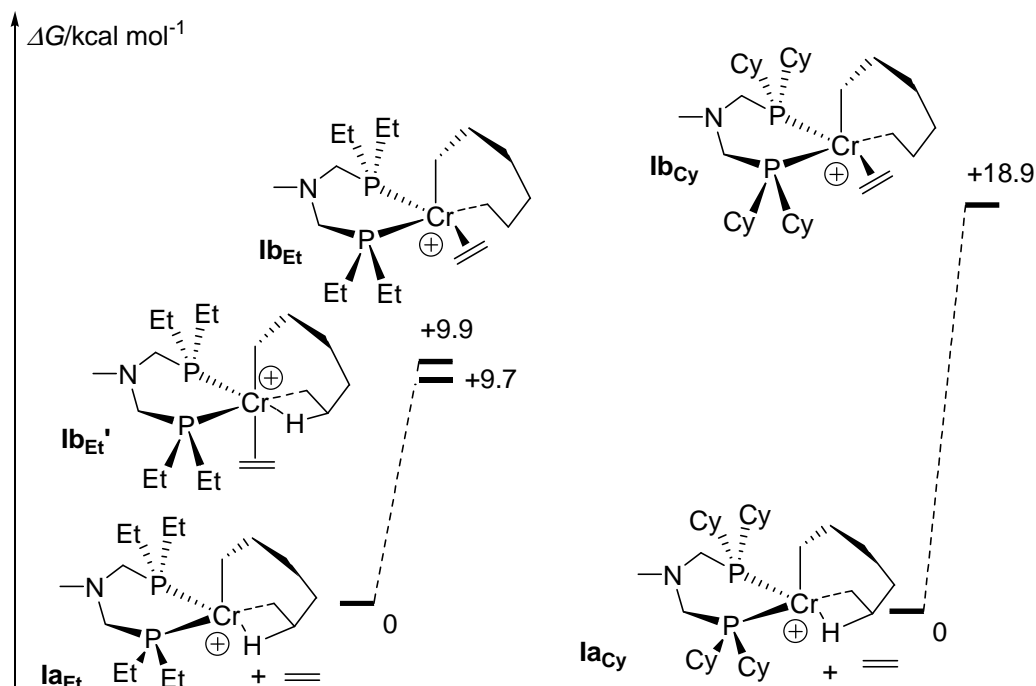


Schéma 42: Coordination de l'éthylène aux structures IaEt et IaCy

L'énergie nécessaire pour la coordination d'une molécule d'éthylène à **IaCy** et la formation de **IbCy** est plus importante ($\Delta G = +18.9 \text{ kcal mol}^{-1}$) que celle requise pour former **IbEt** et **IbEt'** ($\Delta G = +9.9 \text{ kcal mol}^{-1}$ et $+9.7 \text{ kcal mol}^{-1}$ respectivement). Cela s'explique sans doute par le plus fort encombrement stérique des groupements cyclohexyles dans la structure **IbCy**. Il est à remarquer que, dans tous les complexes, la coordination de l'éthylène au centre cationique semble faible puisque la liaison Cr au centroïde de la double liaison est longue (2.396 \AA dans **IbEt**, 2.567 \AA dans **IbEt'** et 2.395 \AA dans **IbCy**) et la double liaison reste courte (1.360 \AA dans **IbEt**, 1.355 \AA dans **IbEt'** et 1.359 \AA dans **IbCy**). Ceci indique une faible rétrodonation du chrome au système π^* de l'éthylène.

L'étude a été ensuite portée sur deux transformations possibles à partir de **IbR**: la formation de l'hex-1-ène et l'agrandissement du cycle conduisant au chromacyclononane. Dans le premier cas, pour la formation du hex-1-ène, il peut y avoir soit transfert intramoléculaire d'hydrogène (3,7) soit formation d'un complexe intermédiaire d'hydrure-hexényle via un transfert β -hydrure d'un carbone sur le chrome. Aucun complexe d'hydrure n'a pu être optimisé, chaque tentative a conduit au précurseur de départ **IaEt** et **IaCy**. Dans chaque cas, le processus de transfert d'hydrogène (3,7) semble être le seul chemin possible pour former le complexe $\text{Cr(I)}-\eta^2\text{-hexène}$ **IcR** ($R = n\text{-Et, Cy}$). Ceci est en accord avec une étude récente de Bercaw et ses collaborateurs.^{81a} Ainsi, la formation de **IcEt** est légèrement endothermique

($\Delta G = +0.2 \text{ kcal mol}^{-1}$) et implique une barrière d'activation de $13.3 \text{ kcal mol}^{-1}$. A noter que pour les complexes **IcEt** et **IcCy**, le minimum correspond à l'état de spin quadruplet (ΔE par rapport à l'état de spin doublet = 16.5 et $16.6 \text{ kcal mol}^{-1}$ pour **IcEt** et **IcCy** respectivement). Des vues des états de transitions **IaEt-TS-IcEt** et **IbEt-TS-IdEt** sont présentées ci-dessous (Figure 7) et les longueurs de liaisons et les angles les plus significatifs sont indiqués dans la légende. En faisant abstraction de la liaison Cr-Cl qui est relativement longue, le complexe adopte une géométrie pyramide à base plan carrée distordue où seuls P1, P2, H5 et C6 sont coordonnés. Comme attendu, la liaison C5-H5 est étirée (1.443 \AA) tandis que la liaison C1-H5 se forme (1.482 \AA). Dans le même temps, la liaison C5-C6 (futur double liaison du hex-1-ène) est raccourcie à 1.452 \AA . Il est à remarquer que le transfert d'hydrogène est fortement assisté par le chrome, comme le montre la liaison courte Cr-H5 à 1.482 \AA .

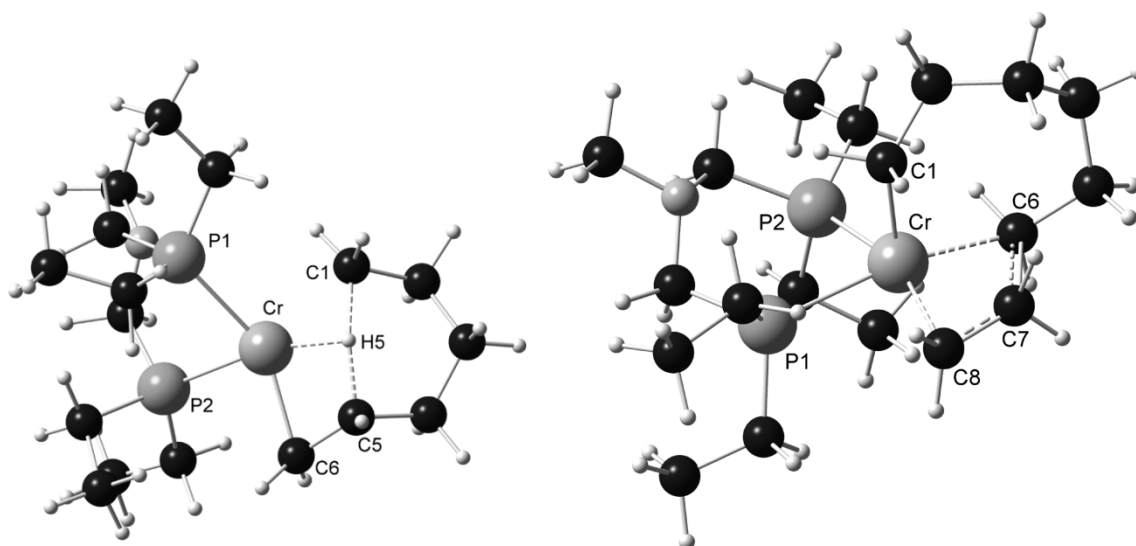


Figure 7. Géométries optimisées des états de transition des structures **IaEt-TS-IcEt** (à gauche) et **IbEt-TS-IdEt** (à droite). Distances (\AA) et angles ($^\circ$) sélectionnés: pour (**IaEt-TS-IcEt**): P1-Cr 2.486 , P2-Cr 2.416 , Cr-C1 2.219 , Cr-C6 2.087 , C6-C5 1.452 , C5-H5 1.443 , H5-Cr 1.654 , H5-C1 1.482 , P1-Cr-P2 82.468 , Cr-C6-C5 74.511 , C6-C5-H5 114.532 , C5-H5-Cr 90.320 , C1-H5-Cr 89.844 . Pour (**IaEt-TS-IcEt**): P1-Cr 2.496 , P2-Cr 2.527 , Cr-C1 2.039 , Cr-C6 2.195 , Cr-C8 2.121 , C6-C7 2.168 , C7-C8 1.450 , P1-Cr-P2 82.988 , P1-Cr-C8 82.321 , Cr-C8-C7 78.094 , C8-C7-C6 120.786 , C6-C6-Cr 63.504 .

L'extension du cycle qui mène au chromacyclononane est exothermique ($\Delta G = -7.4 \text{ kcal mol}^{-1}$ pour **IaEt** et $-17.3 \text{ kcal mol}^{-1}$ pour **IbEt**) et implique une barrière d'activation de $+17.2 \text{ kcal mol}^{-1}$ à partir de **IaEt** et de $+7.3 \text{ kcal mol}^{-1}$ à partir de **IbEt**.

Il s'agit d'une simple insertion 1, 2 où le carbone C7 du cycle est attaqué par le carbone C6 de l'éthylène coordonné. Les longueurs des liaisons C6-C7 (2.168 Å), Cr-C8 (2.121 Å) et C7-C8 (1.419 Å) restent assez longues. A noter que pour compléter ces premières études, des calculs supplémentaires ont été menés à partir du complexe hexacoordiné **IbEt'** comme produit départ pour la formation du chromacyclononane mais toutes les tentatives se sont avérées infructueuses. Ainsi à partir de **IaEt**, la formation de **IcEt** et **IdEt** nécessite une énergie d'activation de 13.3 et 17.2 kcal mol⁻¹ respectivement et sont toutes les deux cinétiquement accessibles (*Schéma 43*).

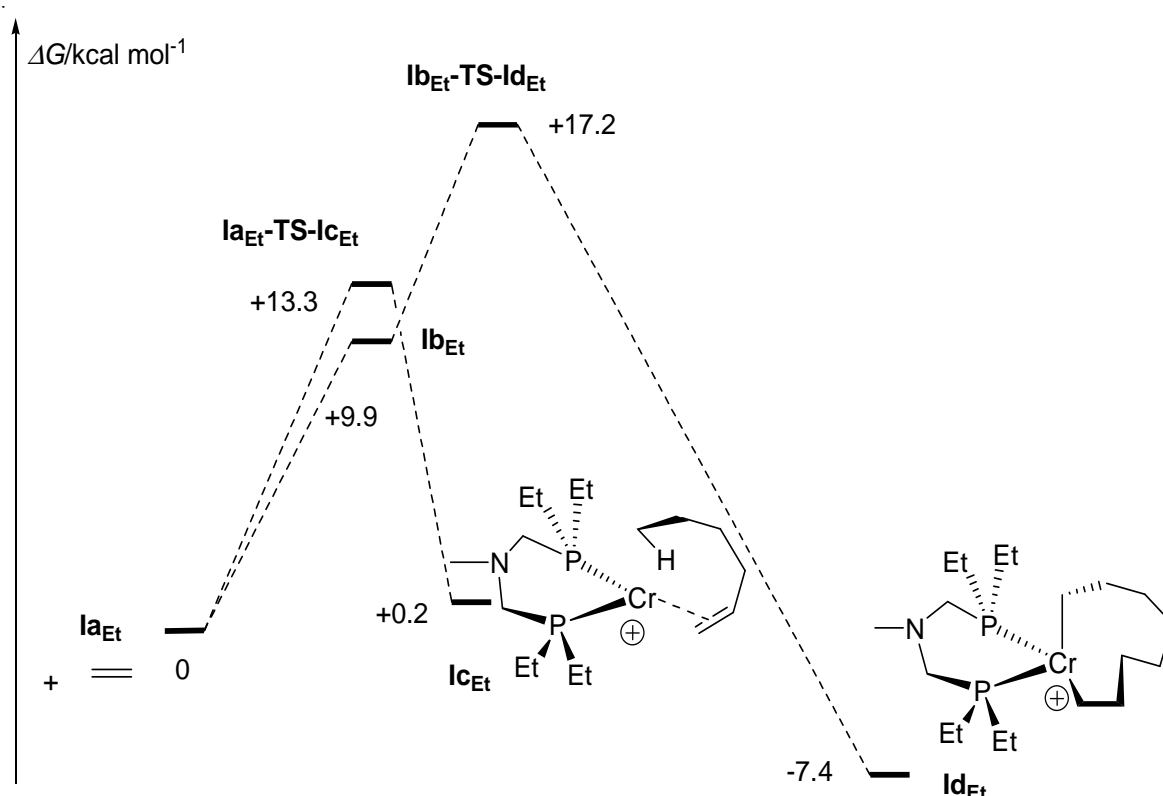


Schéma 43: *Chemin énergétique montrant la transformation de IaEt vers l'hex-1-ène IcEt et vers le chromacyclononane IdEt*

La même approche a été suivie dans le cas du dérivé cyclohexyle **IbCy** et le chemin énergétique complet qui conduit au hex-1-ène coordonné **IcCy** et au chromacyclononane **IdCy** ont été calculés. Dans chaque cas, les états de transition ont été localisés et sont géométriquement semblables à ceux calculés dans le cas des dérivés éthyles. Les deux chemins énergétiques sont représentés ci-dessous (*Schéma 44*).

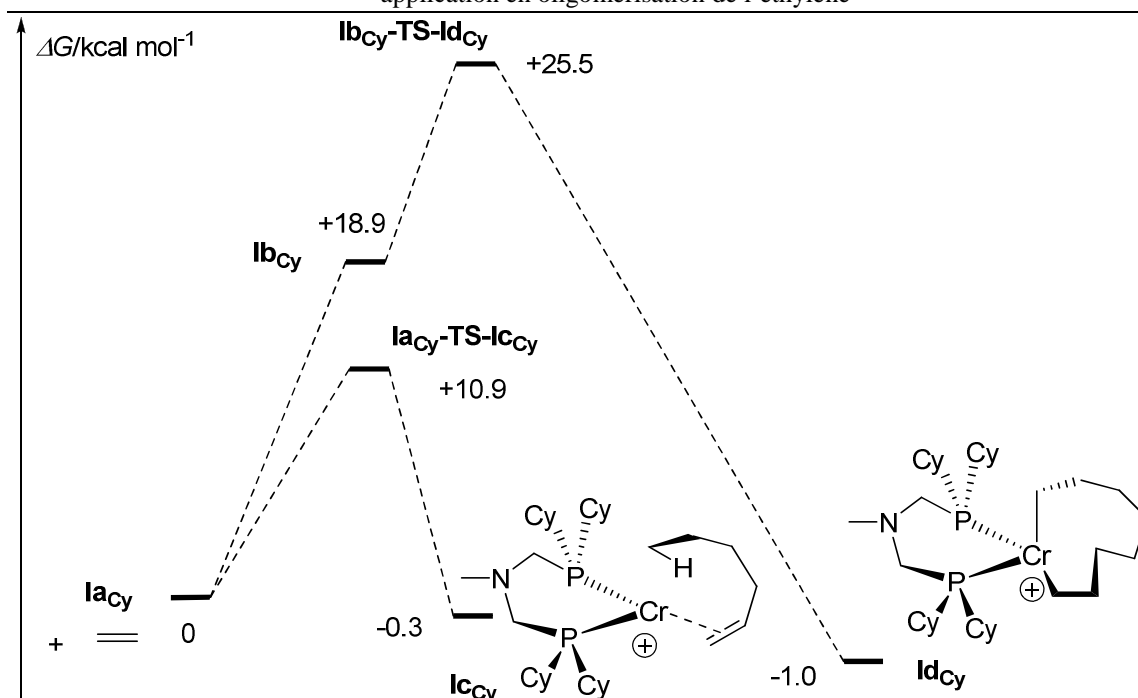


Schéma 44: Chemins énergétiques montrant la transformation de Ia_{Cy} vers l'hex-1-ène Ic_{Cy} et vers le chromacyclononane Id_{Cy}

La comparaison des schémas 43 et 44 montre que la formation du hex-1-ène est cinétiquement favorisée dans le cas des dérivés cyclohexyles comparé aux dérivés n-éthyles ($\Delta G = +10.9 \text{ kcal mol}^{-1}$ versus $+13.3 \text{ kcal mol}^{-1}$) tandis que la formation du chromacyclononane est légèrement exothermique ($\Delta G = -1.0 \text{ kcal mol}^{-1}$ versus $-7.4 \text{ kcal mol}^{-1}$). Cependant, le résultat le plus important est donné par comparaison des barrières d'activation pour les deux processus dans les cas du cyclohexyle. Contrairement au dérivé éthyle, pour le dérivé cyclohexyle, la coordination d'une molécule supplémentaire demande plus d'énergie que la formation de hex-1-ène. Ainsi, les différences d'énergie d'activation entre les deux processus (formation du hex-1-ène/ formation du chromacyclononane) $\Delta\Delta G^\ddagger$ est de $+14.9 \text{ kcal mol}^{-1}$ dans le cas du dérivé cyclohexyle contre seulement $+3.9 \text{ kcal mol}^{-1}$ dans le cas du dérivé éthyle. Ces résultats sont en accord avec l'expérience qui montre que seul l'hex-1-ène est formé dans le cas des dérivés cyclohexyles tandis que dans le cas du n-éthyle la formation de C_6 et C_8 est observée.

Néanmoins, pour compléter cette étude, l'éventualité d'un complexe pentacoordiné **IIBR** ($R=Et, Cy$), qui résulterait de la coordination d'un éthylène en position apicale sur un dérivé pyramide à base carrée distordue **IIaR** est à envisager. Ce complexe insaturé n'a pu être optimisé. Cependant, l'optimisation des structures **IIBR** a été faite avec succès et les deux complexes ont été trouvés proches en énergie des isomères **IBR** ($+13.5 \text{ kcal mol}^{-1}$ pour **IIBEt**

versus +9.9 kcal mol⁻¹ et 9.7 kcal mol⁻¹ pour **IbEt** et **IbEt'**, +17 kcal mol⁻¹ pour **IbCy** versus **IbCy**) (Schéma 45).

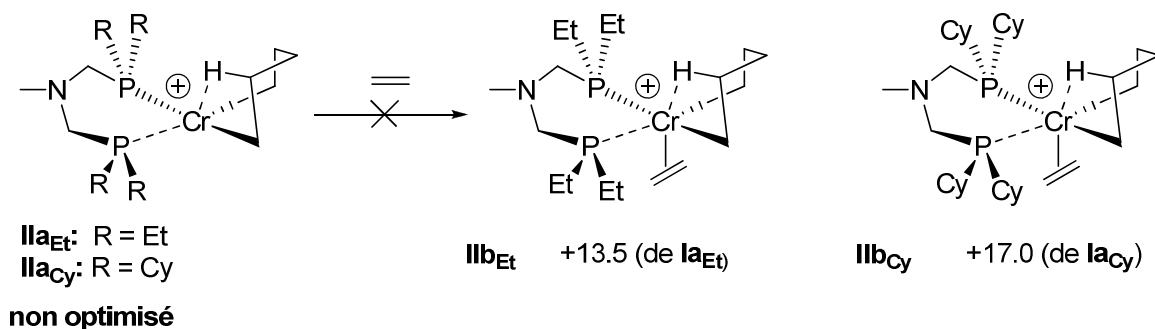


Schéma 45 : Energies relatives de **IbEt** et **IbCy**

Une vue de la molécule du complexe **IbCy** est présentée ci-dessous (Figure 8). Un analogue à ce complexe pyramide à base carrée insaturée s'est aussi avéré en un minimum dans l'étude à propos des ligands PNP menée par Rensburg et son équipe.⁸⁵

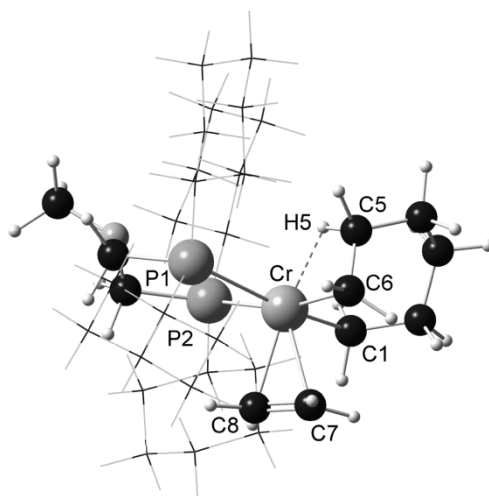


Figure 8. Géométrie optimisée du complexe **IbCy**. Les Substituant du cyclohexyle sont dessinés en « wireframe » pour plus de clarté. Distances (Å) et angles (°) sélectionnés: P1-Cr 2.764, P2-Cr 2.593, Cr-C1 2.089, Cr-C6 2.0675, C5-H5 1.164, H5-Cr 1.946 Cr-C7 2.284, Cr-C8 2.261, P1-Cr-P2 87.766, Cr-C6-C5 82.393, C6-C5-H5 112.496, C5-H5-Cr, 97.789.

N'ayant pas pu mettre en évidence expérimentalement la formation de ces complexes d'éthylène, deux hypothèses ont été envisagées pour expliquer leur formation. Premièrement, il y aurait le contre anion MAO qui interagit avec le complexe insaturé pour le forcer à

adopter la géométrie de pyramide à base carrée distordue. Celle-ci réagit alors avec une molécule d'éthylène qui substitue le MAO dans une seconde étape. La seconde hypothèse serait un réarrangement du complexe **IaR** en **IIBR**. Ce qui a été étudié.

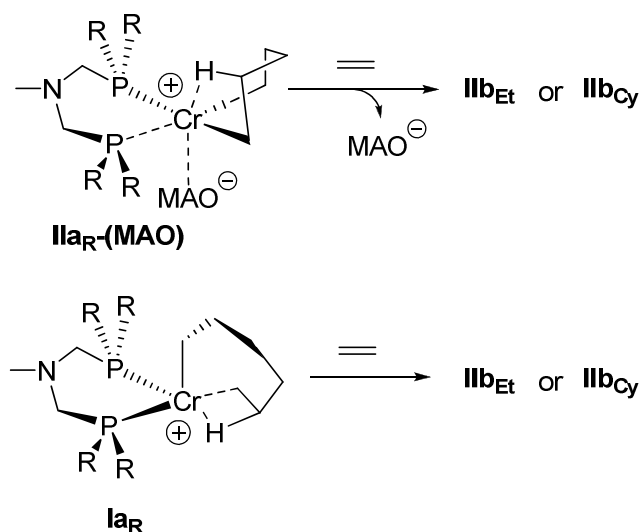


Schéma 46: Précurseurs possibles pour la formation de IIBEt et de IIBCy

Les complexes **IIBR** (R=Et, Cy) sont proches en énergie des isomères **IbR** et pourraient être donc des intermédiaires dans le mécanisme. Il était donc important de vérifier la possibilité de former **IIBR** à partir du chromacycloheptane pentacoordiné **IaR**. Le mécanisme proposé ci-dessous (*Schéma 47*) implique, pour la première étape, la décooordination d'un bras phosphine en trans de la liaison β-H agostique et dans une deuxième étape, la coordination d'une molécule d'éthylène sur le site vacant nouvellement créé. La création de ce site vacant nécessite seulement une faible énergie (+10.6 kcal mol⁻¹).

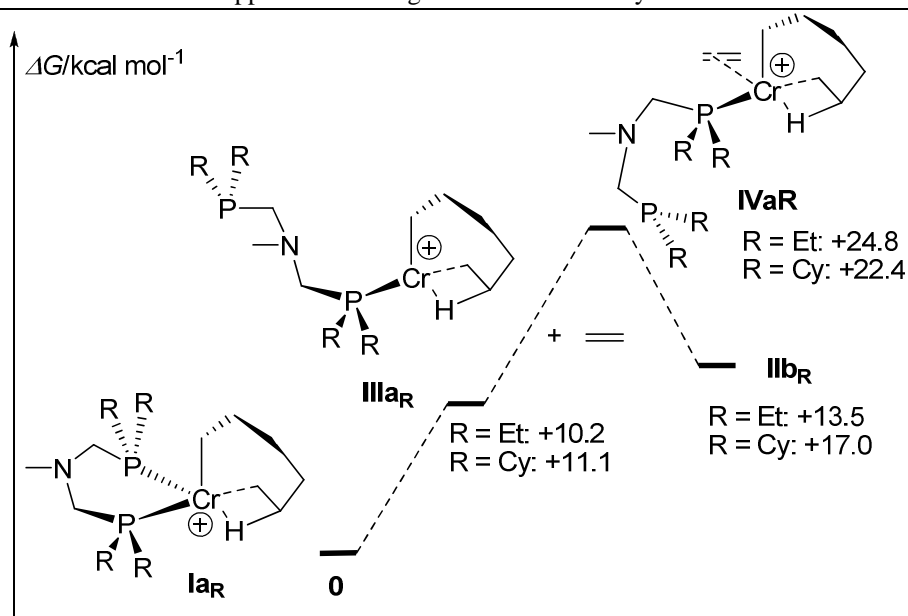


Schéma 47: Chemin énergétique possible pour la formation de IIBR à partir de IaR

Finalement, la dernière étape du mécanisme consiste à la récoordination au chrome du bras phosphine libre en position *trans* du substituant alkyle situé lui en position apicale pour former **IIBR**. Cependant, ces chemins énergétiques impliquent des énergies libres relativement hautes ($>22 \text{ kcal mol}^{-1}$) et sont probablement défavorisés en comparaison de la formation d'hex-1-ène ou de la formation du chromacyclononane (Schéma 43 et 44).

Pour être exhaustif, les complexes **IIBR** ont été néanmoins envisagés comme intermédiaires possibles pour l'agrandissement du cycle en chromacyclononane. Les deux structures **IIdEt** et **IIdCy** ont été optimisées ainsi que les deux états de transition **IIBEt-TS-IIdEt** et **IIBCy-TS-IIdCy** correspondants à l'addition d'une deuxième molécule d'éthylène à **IIBR**. Le chemin énergétique de ces deux transformations est représenté ci-dessous (Schéma 48). Dans le cas des dérivés *n*-éthyle, la formation du chromacyclononane et l'élimination réductrice conduisant au hex-1-ène sont en compétition, la différence d'énergie d'activation étant très faible ($\Delta\Delta G^\ddagger = +3.5 \text{ kcal mol}^{-1}$). A noter que l'énergie nécessaire pour former **IIdEt** à partir de **IIBEt** ($+16 \text{ kcal mol}^{-1}$) est comparable à celle requise pour la formation de **IdEt** à partir de **IbEt** ($+17.2 \text{ kcal mol}^{-1}$) (Schéma 43). Dans le cas des substituants cyclohexyles, la formation du chromacyclononane est défavorisée par rapport à la formation du hex-1-ène. En effet, l'état de transition **IIBCy-TS-IIdCy** requiert $24.7 \text{ kcal mol}^{-1}$ tandis que **IaCy-TS-IcCy** (Schéma 44) nécessite seulement $10.9 \text{ kcal mol}^{-1}$. Toujours, dans le cas des cyclohexyles, la formation des deux chromacyclononanes isomères (**IIdCy** et **IdCy**) nécessite également une énergie

d'activation comparable (+24.7 kcal mol⁻¹ pour l'isomère II vs +25.5 kcal mol⁻¹ pour l'isomère I).

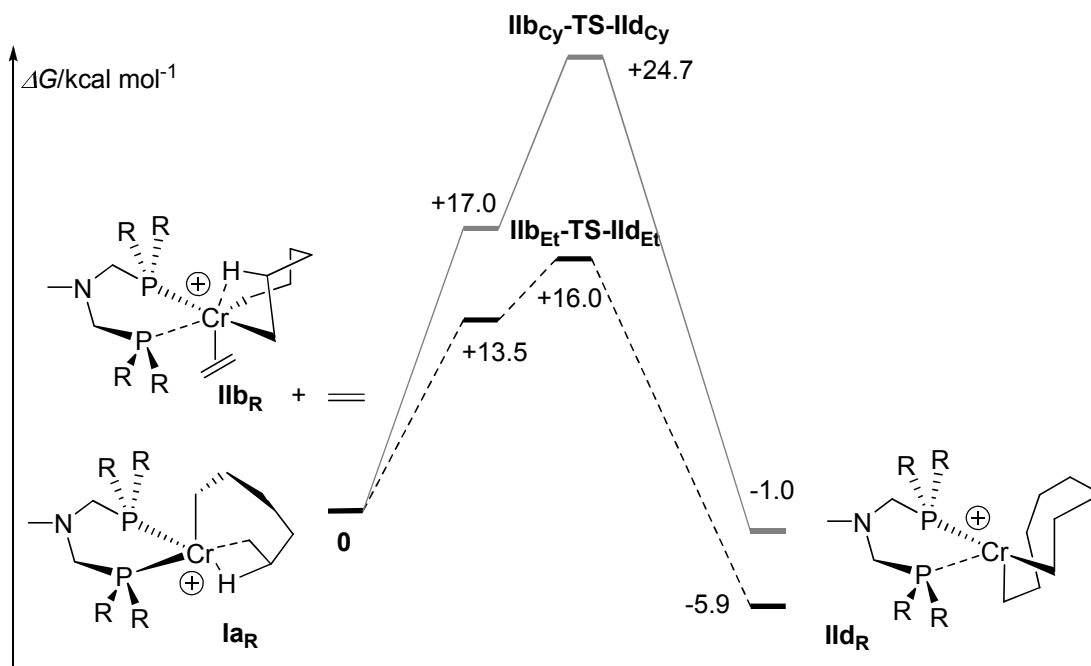


Schéma 48: Chemin énergétique expliquant la formation du chromacyclononane **IIdR à partir de **IIbR****

Ainsi même si l'isomère **IIbR** était formé, les conclusions quant à la sélectivité restent les mêmes. La formation du chromacyclononane est fortement défavorisée dans le cas des dérivés cyclohexyles. Il s'agit ici non pas d'un effet électronique puisque les deux substituants sont des alkyles mais des effets stériques qui limitent l'accès de l'éthylène au centre chrome cationique.

D. Conclusions

De nouveaux complexes de chrome(III) portant des ligands bidentes bis(phosphinométhyl)amines (PCNCP) ont été synthétisés. Les complexes monomériques octaédrique où le ligand bisphosphine est coordonné en mode facial ont été obtenus. Ces complexes ont été évalués en oligomérisation de l'éthylène sous activation par un excès de MAO. Une activité maximale de 9783 g (oligomères).g(Cr)⁻¹.h⁻¹ a été observé pour une sélectivité de 99% en faveur de l'hex-1-ène. La sélectivité pour le produit de trimérisation de l'éthylène s'est avérée dépendre de l'encombrement stérique sur le phosphore et à un moindre degré de la basicité de celui-ci et de la substitution sur l'azote central du ligand. Ainsi, les

groupements encombrants dicyclohexyles ont conduit à une forte sélectivité en hex-1-ène tandis que des groupements moins encombrés tels que di-*n*-butyles ont permis de former 21% d'oct-1-ène durant la catalyse. Ainsi, l'utilisation de groupements encore moins encombrés tel que des éthyles et méthyles pourrait donner des systèmes efficaces en tétramérisation.

La relation entre l'encombrement stérique au niveau du phosphore et la sélectivité a été rationalisée par des calculs DFT menés sur les étapes clés du mécanisme métallacyclique déterminant la sélectivité hex-1-ène/oct-1-ène. Les études théoriques révèlent premièrement que les deux complexes considérés Cr(I) et Cr(III) sont dans la majorité des cas plus stables dans l'état de spin quadruplet. La deuxième information importante de cette étude concerne la formation du hex-1-ène. En effet, les résultats montrent clairement que dans le cas des systèmes basés sur les ligands PCNCP, la formation du complexe Cr(I)-(hex-1-ène) résulte d'un transfert d'hydrogène intramoléculaire (3,7) et non d'un transfert d'hydrure en β suivi d'une élimination réductrice : le complexe d'hydrure Cr(III)-(1-hexényle) ne pouvant être optimisé. Finalement, la troisième information importante concerne la sélectivité observée. Les calculs montrent bien que pour les deux substituants considérés (éthyle et cyclohexyle) qui sont proches d'un point vu électronique, la formation du chromacyclononane est fortement défavorisée par rapport à la formation du complexe Cr(I)-(hex-1-ène) dans le cas où le phosphore porte des cyclohexyles. Ces résultats, en accord avec l'expérience, montre l'influence de l'encombrement stérique des substituants du phosphore sur la sélectivité des processus d'oligomérisation.

D'autre part, de nouveaux complexes de nickel(II) ont été préparés avec ces mêmes ligands bidentes. Les complexes monomériques de géométrie plan carré à l'état solide ont été obtenus. Ces complexes ont été évalués en oligomérisation de l'éthylène sous activation par un excès de MAO. Si la sélectivité en C_4 est excellente, l'activité est modérée par rapport au précurseur du nickel $[NiBr_2(DME)]$ et n'a pas justifié la poursuite de ces travaux.

E. Bibliographie

1. K. Weissermel, H. J. Arpe, *Industrial Organic Chemistry*, 4ème Ed, Wiley-VCH, Weinheim, Germany, **2007**, p. 59
2. H. A. Wittcoff, B. G. Reuben, J. S. Plotkin, *Industrial Organic Chemicals*, 2ème Ed., John Wiley and Sons, Hoboken, New Jersey, **2004**
3. D. Vogt, *Applied Homogeneous Catalysis with Organometallic Compounds (Vol. 1)*, (Eds.: B. Cornils, W. A. Herrmann), Wiley-VCH, New York, **2002**, pp. 240
4. K. Ziegler et al., *Angew. Chem.* **1952**, 64, 323
5. H. B. Fernald, B. H. Gwynn, A. N. Kresge, DE patent 1.443.927, **1961** (Gulf Res. Dev. Co.)
6. C. L. Lanier, US patent 3.906.053, **1975** (Ethyl Corporation)
7. K. Ziegler, H. G. Gellert, H. Martin, K. Nagel, J. Schneider, *Liebigs Ann.* **1954**, 589, 91
8. 8.a) K. Ziegler, E. Holzkamp, H. Breil, H. Martin, *Angew. Chem.* **1955**, 67, 426. b)) K. Ziegler, *Angew. Chem.* **1955**, 67, 541
9. K. Fischer, K. Jonas, P. Misbach, R. Stabba, G. Wilke, *Angew. Chem.-Int. Ed. Engl.* **1973**, 12, 943.
10. a) G. Wilke, *Angew. Chem.* **1988**, 100, 189 b) G. Wilke, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1988**, 27, 185 c) G. Wilke, *Fundamental Research in Homogeneous Catalysis*, (Ed. M. Tsutsui) Vol. 3, Plenum, New York, **1979**, p.1
11. a) W. Keim, *Angew. Chem.* **1990**, 102, 251, *Angew. Chem.-Int. Ed. Engl.* **1990**, 29, 235. b) W. Keim, *Organometallics*, **1986**, 5, 2356 c) S. R. Baur, H. Chung, P. W. Glockner, W. Keim, H. van Zwet, US patent 3.635.937, **1972** (Schell Dev. Co.)
12. H.-G. Elias, *Macromolecules*, **2005**, 1, 290
13. J. T. Dixon, M. J. Green, F. M. Hess, D. H. Morgan, *J. Organomet. Chem.* **2004**, 689, 3641.
14. a) R. M. Manyik, W. E. Walker, T. P. Wilson, *J. Catal.*, **1977**, 47, 197 b) R. M. Manyik, W. E. Walker, T. P. Wilson, US patent 330058 (Union Carbide Corporation), **1967**
15. a) W. K. Reagan, EP patent 0417477, **1991** (Phillips Petroleum Company) b) W. K. Reagan, T. M. Pettijohn, J. W. Freeman, US patent 5523507, **1996** (Phillips Petroleum Company)
16. W. K. Reagan, Symp. Prepr. Conv. Lights Olefins, Div. Pet. Chem. Am. Chem. Soc. **1989**, 34, 583.
17. W. K. Reagan, J. W. Freeman, B. K. Conroy, T. M. Pettijohn, E. A. Benham, EP patent 0608447, **1994** (Phillips Petroleum Company)
18. a) R. D. Knudsen, J. W. Freeman, M. E. Lashier, US patent 5563312, **1996** (Phillips Petroleum Company) b) J. W. Freeman, J. L. Buster, R. D. Knudsen, US patent 5856257, **1999** (Phillips Petroleum Company) c) W. K. Reagan, J. W. Freeman, B. K. Conroy, T. M. Pettijohn, E. A. Benham, EP patent 5.451.645, **1995** (Phillips Petroleum Company)
19. E. Tanaka, H. Urata, T. Oshiki, T. Aoshima, R. Kawashima, S. Iwade, H. Nakamura, S. Katsuki, T. Okanu, EP patent 0611743, **1994** (Mitsubishi Chemical Corporation)
20. Y. Araki, H. Nakamura, Y. Nanba, T. Okanu, US patent 5856612, **1999** (Mitsubishi Chemical Corporation)
21. A. Jabri, C. B. Mason, Y. Sim, S. Gambarotta, R. Duchateau, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **2008**, 47, 9717
22. T. Aoyama, H. Mimura, T. Yamamoto, M. Oguri, Y. Koie, JP patent 09176299, **1997** (Tosoh corporation),

23. a) G.J.P. Britovsek, V.C. Gibson, D.F. Wass, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, 38, 428 b) K. H. Theopold, *Eur. J. Inorg. Chem.* **1998**, 15
24. a) J. J. C. Grove, H. A. Mahomed, L. Griesel, WO patent 03/004158, **2002** (Sasol Technology) b) H. Mahomed, A. Bollmann, J. Dixon, V. Gokul, L. Griesel, C. Grove, F. Hess, H. Maunela, J. Pepler, *Appl. Catal. A* **2003**, 255, 355
25. Y. Yang, H. Kim, J. Lee, H. Paik, H. G. Jang, *Appl. Catal. A: Gen.* **2000**, 193, 29
26. J.S. Rogers, G.C. Bazan, *Chem. Comm.* **2000**, 1209
27. J.S. Rogers, X. Bu, G.C. Bazan, *Organometallics* **2000**, 19, 3948
28. T. Aoyama, T. Urata, JP patent 11181016, **1999**, (Mitsubishi Chemical Industries)
29. D. C. Commereuc, R. M. Drochon, C. Saussine, US patent 6031145, **1998**, (Institut Français du Pétrole),
30. D. C. Commereuc, R. M. Drochon, C. Saussine, EP patent 1110930, **2001**, (Institut Français du Pétrole)
31. D. H. Morgan, S. L. Schwikkard, J. T. Dixon, J. J. Nair, R. Hunter, *Adv. Synth. Catal.* **2003**, 345, 939
32. a) J. R. Briggs, US patent 4668838, **1987** (Union Carbide Corporation), b) J. R. Briggs, *J. Chem. Soc.- Chem. Comm.* **1989**, 11, 674
33. F. J. Wu, EP patent 0537609, **1992** (Ethyl Corporation)
34. R. D. Köhm, G. Kociok-Köhlm, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1994**, 33, 18, 1877
35. R. D. Köhm, M. Hauffe, G. Kociok-Köhlm, S. Grimm, P. Wasserscheid, W. Keim, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, 39, 23, 4337.
36. T. Yoshida, T. Yamamoto, H. Okada, H. Murakita, US patent 0035029, **2002** (Tosoh Corporation)
37. J. Zhang, A. Li, T.S. A. Hor, *Organometallics*, **2009**, 28, 2935
38. J. Zhang, P. Braunstein, T. S. A. Hor, *Organometallics* **2008**, 27, 4277
39. S. Itell, L. K. Johnson, M. Brookhart, *Chem. Rev.* **2000**, 100, 1169
40. K. Iwanaga, M. Tamura, GB patent 2314518, **1997** (Sumitomo Chemical Company)
41. F. J. Wu, US Patent 5811618, **1998** (Amoco Corporation)
42. a) D. S. McGuinness, P. Wasserscheid, W. Keim, D. H. Morgan, J. T. Dixon, A. Bollmann, H. Maumela, F. M. Hess, U. Englert, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, 125, 5272 b) D. S. McGuinness, P. Wasserscheid, D. H. Morgan, J. T. Dixon, *Organometallics* **2005**, 24, 552
43. J. O. Moulin, J. Evans, D. S. McGuinness, G. Reid, A. J. Rucklidge, R. P. Tooze, M. Tromp, *Dalton Trans.* **2008**, 1177
44. N. A. Cooley, S. M. Green, D. F. Wass, K. Heslop, A. G. Orpen, P. G. Pringle, *Organometallics*, **2001**, 20, 4769
45. S. J. Dossett, A. Gillon, A. G. Orpen, J. S. Fleming, P. G. Pringle, D. F. Wass, M. D. Jones, *Chem. Comm.* **2001**, 699
46. a) D. F. Wass, WO patent 02/04119, **2002**, (BP Chemicals Ltd) b) A. Carter, S. A. Cohen, N. A. Cooley, A. Murphy, J. Scutt, D. F. Wass, *Chem. Comm.* **2002**, 858
47. a) A. Bollmann, K. Blann, J. T. Dixon, F. M. Hess, E. Killian, H. Maumela, D. S. Guinness, D. H. Morgan, A. Neveling, S. Otto, M. Overett, A. M. Z. Slawin, P. Wasserscheid, S. Kuhlmann, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, 126, 14712 b) K. Blann, A. Bollmann, J. T. Dixon, F. M. Hess, E. Killian, H. Maumela, D. H. Morgan, A. Neveling, S. Otto, M. J. Overett, *Chem. Comm.* **2005**, 620 c) D. F. Wass, *Dalton Trans.* **2007**, 816 d) M. J. Overett, K. Blann, A. Bollmann, J. T. Dixon, F. M. Hess, E. Killian, H. Maumela, D. H. Morgan, A. Neveling, S. Otto, *Chem. Comm.* **2005**, 622 d) T. Agapie, M. W. Day, L. M. Henling, J. A. Labinger, J. E. Bercaw, *Organometallics*, **2006**, 25, 2733
48. a) J. T. Dixon, J. J. C. Groove, P. Wasserscheid, D. S. McGuinness, F. M. Hess, H. Maumela, D. H. Morgan, A. Bollmann, WO patent 3053891, **2001** (Sasol Technology)

- Pty.) b) D. S. McGuinness, P. Wasserscheid, W. Keim, J. T. Dixon, J. J. C. Groove, C. Hu, U. Englert, *Chem. Commun.* **2003**, 334
49. M. E. Bluhm, O. Walter, M. Döring, *J. Organomet. Chem.* **2005**, 690, 713
50. K. Blann, A. Bollmann, J. T. Dixon, A. Neveling, D. H. Morgan, H. Maumela, E. Killian, F. M. Hess, S. Otto, L. Pepler, H. Mahomed, M. Overett, Kuhlmann, WO patent 2004/056479, **2003** (Sasol Technology).
51. T. W. Han, M. A. Ok, S. S. Chae, S. O. Kang, J. H. Jung, WO patent 2008/0088178, **2008** (SK Energy Co.)
52. P. Kuhn, D. Sémeril, D. Matt, M. J. Chetcutti, P. Lutz, *Dalton Trans.* **2007**, 515
53. a) P. Kuhn, D. Sémeril, C. Jeunesse, D. Matt, P. Lutz, R. Welter, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2005**, 1477 b) P. Kuhn, D. Sémeril, C. Jeunesse, D. Matt, M. Neuburger, A. Mota, *Chem Eur. J.* **2006**, 12, 5210
54. F. A. Hicks, M. Brookhart, *Organometallics*, **2001**, 20, 3217
55. T. R. Younkin, E. F. Connor, J. I. Henderson, S. K. Friederich, R. H. Grubbs, D. A. Bansleben, *Science*, **2000**, 288, 1750
56. A. Kermagoret, P. Braunstein, *Dalton Trans.* **2008**, 1564
57. a) S. D. Ittel, L. K. Johnson, M. Brookhart, *Chem. Rev.* **2000**, 100, 1169 b) V. C. Gibson, S. K. Spitzmesser, *Chem. Rev.* **2003**, 103, 283
58. L. K. Johnson, C. M. Killian, M. Brookhart, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, 117, 6414
59. C. M. Killian, L. K. Johnson, M. Brookhart, *Organometallics*, **1997**, 16, 2005
60. R. Gao, L. Xiao, X. Hao, W. H. Sun, F. Wang, *Dalton Trans.* **2008**, 5645
61. a) R. Gao, M. Zhang, T. Liang, X. Hao, W. H. Sun, *Organometallics* **2008**, 27, 5641
b) K. Wang, M. Shen, W. H. Sun, *Dalton Trans.* **2009**, 4085
62. N. Ajellal, M. C. A. Kuhn, A. D. G. Boff, M. Hörner, C. M. Thomas, J. F. Carpentier, O. L. Casagrande, *Organometallics* **2006**, 25, 1213
63. L. P. Spencer, R. Altwer, P. Wei, L. Gelmini, J. Gault, D. W. Stephan, *Organometallics* **2003**, 22, 3841
64. M. Sauthier, F. Leca, R. F. de Souza, K. Bernardo-Gusmao, L. F. T. Queiroz, L. Toupet, R. Reau, *New J. Chem.* **2002**, 26, 630
65. R. L. Stapleton, J. Chai, N. J. Taylor, S. Collins *Organometallics*, **2006**, 25, 2514
66. F. Speiser, P. Braunstein, L. Saussine, *Acc. Chem. Res.* **2005**, 38, 784
67. J. Flapper, H. Koojiman, M. Lutz, A. L. Spek, P. W. N. M. Van Leeuwen, C. J. Elsevier, P. C. J. Kamer, *Organometallics* **2009**, 28, 3272
68. A. Buchard, A. Auffrant, C. Klemps, L. Vu-Do, L. Boubekur, X. F. Le Goff, P. Le Floch, *Chem. Comm.* **2007**, 1502
69. M. Lejeune, D. Sémeril, C. Jeunesse, D. Matt, F. Peruch, P. L. Lutz, L. Ricard, *Chem.-Eur. J.* **2004**, 10, 5354
70. G. Mora, S. Van Zutphen, C. Klemps, L. Ricard, Y. Jean, P. Le Floch, *Inorg. Chem.* **2007**, 46, 10365
71. a) A. L. Balch, M. M. Olmstead, S.P. Rowley, *Inorg. Chim. Acta* **1990**, 168, 255 b) L. Maier, *Helv. Chim. Acta* **1965**, 48, 1034 c) O. Kühl, S. Blaurock, J. Sieler, E. Hey-Hawkins, *Polyhedron*, **2001**, 20, 2171
72. M. Keles, Z. Aydin, O. Serindag, *J. Organomet. Chem.* **2007**, 692, 1951
73. a) C. J. Curtis, A. Miedaner, R. Ciancanelli, W.W. Ellis, B. C. Noll, M. R. DuBois, D. L. DuBois, *Inorg. Chem.* **2003**, 42, 216 b) K. Redin, A. D. Wilson, R. Newell, M. R. DuBois, D. L. DuBois, *Inorg. Chem.* **2007**, 46, 1268
74. M. J. Overett, K. Blann, A. Bollmann, R. de Villiers, J. T. Dixon, E. Killian, M. C. Maumela, H. Maumela, D. S. McGuinness, D. H. Morgan, A. Rucklidge, A. M. Z. Slavin, *J. Mol. Cat. A* **2008**, 283, 114
75. G. R. Van Hecke, W. D. Horrocks, *Inorg. Chem.* **1966**, 5, 1968
76. P. Cossee, *J. Catal.* **1964**, 3, 80 b) E. J. Arlman, P. Cossee, *J. Catal.* **1964**, 3, 99

77. a) G. V. Z. Schulz, *Phys. Chem., Abt. B* **43**, **1939**, 25 b) P.J. Flory, *J. Am. Chem. Soc.* **1940**, 62, 1561
78. a) J. X. McDermott, J. F. White, G. M. Whitesides, *J. Am. Chem. Soc.* **1973**, 95, 4451
b) J. X. McDermott, J. F. White, G. M. Whitesides, *J. Am. Chem. Soc.* **1976**, 98, 6521
79. Y. Qi, Q. Dong, L. Zhong, Z. Liu, P. Qiu, R. Cheng, X. He, J. Vanderbilt, B. Liu, *Organometallics* **2010**, 29, 1588
80. R. Emrich, O. Heinemann, P. W. Jolly, C. Krüger, G. P. J. Verhovnik, *Organometallics* **1997**, 16, 1511
81. T. Agapie, S. J. Schofer, J. A. Labinger, J. E. Bercaw, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, 126, 1304 b) S. J. Schofer, M. W. Day, L. M. Henling, J. A. Labinger, J. E. Bercaw, *Organometallics*, **2006**, 25, 2743 c) T. Agapie, J. A. Labinger, J. E. Bercaw, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, 129, 14281
82. M. J. Overett, K. Blann, A. Bollmann, J. T. Dixon, D. Haasbroek, E. Killian, H. Maumela, D. S. McGuinness, D. H. Morgan, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, 127, 10723
83. a) C. N. Temple, A. Jabri, P. Crewson, S. Gambarotta, I. Korobkov, R. Duchateau, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **2006**, 7050 b) A. Jabri, C. Temple, P. Crewdson, S. Gambarotta, I. Korobkov, R. Duchateau, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, 128, 9238 c) C. N. Temple, S. Gambarotta, I. Korobkov, R. Duchateau, *Organometallics* **2007**, 26, 4598
d) A. Jabri, C. B. Mason, Y. Sim, S. Gambarotta, T. J. Burchell, R. Duchateau, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **2008**, 47, 9717 e) R. D. Köhm, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **2007**, 47, 245
84. D. H. Morgan, S. L. Schwikkard, J. T. Dixon, J. J. Nair, R. Hunter, *Adv. Synth. Catal.* **2003**, 245, 939
85. W. J. van Rensburg, C. Grové, J. P. Steynberg, K. B. Stark, J. J. Huysen P. J. Steynberg, *Organometallics*, **2004**, 23, 1207
86. a) D. S. McGuinness, D. B. Brown, R. P. Tooze, F. M. Hess, J. T. Dixon, A. M. Z. Slawin, *Organometallics* **2006**, 25, 3605 b) I. Vidyaratna, I. Korobkov *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **2009**, 48, 6552
87. W. J. van Rensburg, J. A. van der Berg, J. P. Steynberg, *Organometallics*, **2007**, 26, 1000
88. B. Blom, G. Klatt, J. C. Q. Fletcher, J. R. Moss, *Inorg. Chim. Acta* **2007**, 360, 2890
89. I. Y. Skobelev, V. N. Panchenko, O. Y. Lyakin, K. P. Bryliakov, V. A. Zakharov, E. P. Talsi *Organometallics* **2010**, 29, 2943
90. M. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, J. A. Montgomery, Jr, T. Vreven, K. N. Kudin, J. C. Burant, J. M. Millam, S. S. Iyengar, J. Tomasi, V. Barone, B. Mennucci, M. Cossi, G. Scalmani, N. Rega, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, M. Klene, X. Li, J. E. Knox, H. P. Hratchian, J. B. Cross, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R. E. Stratmann, O. Yazyev, A. J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J. W. Ochterski, P. Y. Ayala, K. Morokuma, G. A. Voth, P. Salvador, J. J. Dannenberg, V. G. Zakrzewski, S. Dapprich, A. D. Daniels, M. C. Strain, O. Farkas, D. K. Malick, A. D. Rabuck, K. Raghavachari, J. B. Foresman, J. V. Ortiz, Q. Cui, A. G. Baboul, S. Clifford, J. Cioslowski, B. B. Stefanov, G. Liu, A. Liashenko, P. Piskorz, I. Komaromi, R. L. Martin, D. J. Fox, T. Keith, M. A. Al-Laham, C. Y. Peng, A. Nanayakkara, M. Challacombe, P. M. W. Gill, B. Johnson, W. Chen, M. W. Wong, C. Gonzalez, J. A. Pople, *Gaussian 03, Revision B.05*, Gaussian, Inc., Pittsburgh PA, **2003**.
91. a) J. P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof, *Phys. Rev. Lett.* **1996**, 77, 3865 b) A. D. J. Becke, *J. Phys. Chem.* **1993**, 98, 5648 c) J. P. Perdew, Y. Wang, *Phys. Rev. B* **1992**, 45, 13244 d) A. K. Rappe, C. J. Kasewit, K. S. Colwell, W. A. Goddard III, W. M. Skiff, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, 114, 10024

92. a) M. J. Carney, N. J. Robertson, J. A. Halfen, L. N. Zakharov, A. L. Rheingold, *Organometallics*, **2004**, 23, 6184 b) M. Ganesan, F. P. Gabbaï, *Organometallics*, **2004**, 23, 4608
93. a) R. Cohen, E. Weitz, J. M. L. Martin, M. A. Ratner, *Organometallics*, **2004**, 23, 2315 b) E. Collange, D. Duret, R. Poli, *Dalton Trans.* **1999**, 875 c) I. Cacelli, D. W. Keogh, R. Poli, A. Rizzo, *New J. Chem.* **1997**, 21, 133 d) J. S. Hess, S. Leelasubcharoen, A. L. Rheingold, D. J. Doren, K. H. Theopold, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, 124, 2454 e) C. W. Hoganson, D. J. Doren, K. H. Theopold, *Macromolecules*, **2004**, 37, 566

CHAPITRE II :

Ligands phosphines PCNH et thiophosphoranes P(S)CNH :

Synthèse et coordination

A.Introduction

La recherche de nouveaux ligands à même de stabiliser le centre métallique des complexes; tout en lui conférant une certaine réactivité reste un enjeu essentiel en chimie de coordination. En particulier, les ligands mixtes associant des pôles de coordination aux propriétés électroniques différentes demeurent beaucoup étudiés. Parmi eux, les ligands mixtes associant donneurs durs et mous comme par exemple phosphine et amidure sont particulièrement utilisés. En effet, dans ce cas, le groupe donneur amidure stabilise les centres métalliques électro-déficients, de haut degré d'oxydation tandis que le groupe donneur phosphine est connu pour stabiliser des systèmes plus riches en électrons.

A.1. Les ligands mixtes P/N alkyles

Fryzuk et son équipe ont développé toute une série de ligands phosphines-amidures et étudié leur coordination à différents métaux générant ainsi des complexes métalliques qui présente la capacité d'activer le diazote.¹ Des ligands tridentes amido-phosphines portant le motif -SiMe₂CH₂- comme lien entre les fonctions phosphine et amine du ligand (*Schéma 1*) ont également été décrits.² Plusieurs combinaisons ont été utilisées : d'abord une fonction amidure centrale et deux fonctions phosphines périphérique [PN^{Si}P]^{2a} **A**₂ puis une fonction phosphine centrale et deux fonctions amidures en périphérie [N^{Si}₂P]^{2b, 2d} **B**₂. Enfin, la synthèse du macrocyle [N₂P₂] **C**₂ a été réalisée par effet template.^{2c}

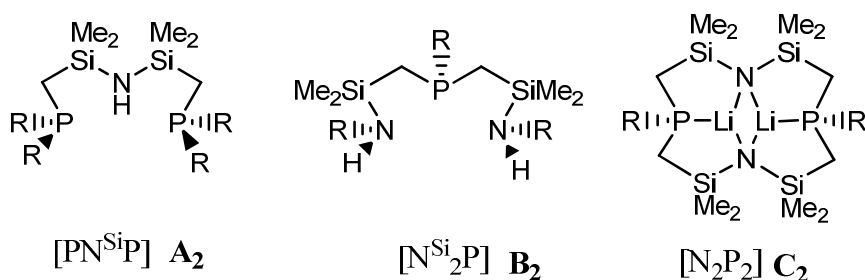


Schéma 1 : Ligands PNP -SiMe₂CH₂-

¹ M. D. Fryzuk, J. B. Love, S. J. Rettig, V. G. Young, *Science* **1997**, 275, 1445

² a) M. D. Fryzuk, T. S. Haddad, S. J. Rettig, *Organometallics* **1991**, 10, 2026 b) M. D. Fryzuk, S. A. Johnson, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, 120, 11024 c) M. D. Fryzuk, J. B. Love, S. J. Rettig, *Chem. Comm.* **1996**, 2783 d) M. D. Fryzuk, M. P. Shaver, B. O. Patrick, *Inorg. Chim. Acta.* **2003**, 350, 293 e) M. D. Fryzuk, *Acc. Chem. Rev.* **2009**, 42, 127 f) M. P. Shaver, M. D. Fryzuk, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, 127, 501

La coordination de ces ligands à des métaux tels que les métaux des groupes III^{2a}, IV³, V^{4, 2b}, IX⁵, XIII⁶ et les lanthanides⁷ a été réalisée. Pour chaque complexe, la fonction amide NR₂⁻ sert de point d'ancrage au métal et la proximité des phosphines auxiliaires stabilisent le complexe par chélation, ce qui confère au complexe une réactivité nouvelle. En particulier, les complexes du zirconium et du tantale se sont avérés capables d'activer le diazote.^{1, 8} Dans certains cas, la rupture de la liaison Si-N^{2d} et l'activation C-H^{2a} du substituant de la phosphine ont été observés.⁹

La coordination du ligand **A**₂ portant des groupements *tert*-butyles sur le phosphore a aussi été étudiée par Caulton et son équipe. Leurs travaux ont porté sur la coordination à des métaux du groupe VIII¹⁰ (ruthénium, osmium et fer), du groupe IX¹¹ (rhodium, iridium et cobalt) et du groupe X¹² (le nickel). Ils ont également observé la rupture de liaison Si-N^{9d} (complexe de ruthénium) et l'activation C-H ici d'un méthyle des groupements *tert*-butyles portés par le phosphore. Ainsi, des complexes d'hydrure ont été isolés dans le cas du rhodium^{11a} et de l'iridium.^{11d} La réactivité du complexe hydrure de rhodium vis-à-vis d'O₂ a conduit à un complexe adduit η²-O₂ où le dioxygène peut être substitué par H₂, CO et N₂.^{11b} Schrock et ses collaborateurs ont quant à eux développé des ligands mixtes diamido-phosphine et étudié leur coordination à différents métaux des groupes III, IV et V¹³ générant ainsi des complexes avec des réactivités fort intéressantes. En particulier, les complexes du zirconium et de l'hafnium du moins leurs dérivés cationiques se sont avérés efficaces en polymérisation de l'hexène.¹⁴ C'est dans cet objectif qu'ils ont développé et étudié la coordination au zirconium de ligands diamido-phosphine portant des fonctions N-Si **D**₂

³ a) M. D. Fryzuk, S. J. Rettig, A. Westerhaus, H. D. Williams, *Inorg. Chem.* **1985**, 24, 4316 b) M. D. Fryzuk, T. S. Haddad, S. J. Rettig, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, 112, 8185 c) M. D. Fryzuk, T. S. Haddad, S. J. Rettig, *Organometallics* **1989**, 8, 1723

⁴ a) M. D. Fryzuk, B. A. MacKay, S. A. Johnson, B. O. Patrick, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, 41, 3709 b) M. D. Fryzuk, M. P. Shaver, B. O. Patrick, *Inorg. Chim. Acta* **2003**, 350, 293

⁵ M. D. Fryzuk, D. B. Leznoff, R. C. Thompson, S. J. Rettig, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, 120, 10126

⁶ a) M. D. Fryzuk, G. R. Giesbrecht, S. J. Rettig, G. P. A. Yap, *J. Organomet. Chem.* **1999**, 591, 63 b) M. D. Fryzuk, G. R. Giesbrecht, G. Olovsson, S. J. Rettig, *Organometallics* **1996**, 15, 4832

⁷ M. D. Fryzuk, C. M. Kozak, M. R. Bowdridge, W. C. Jin, D. Tung, B. O. Patrick, S. J. Rettig, *Organometallics* **2001**, 20, 3752

⁸ a) M. P. Shaver, M. D. Fryzuk, *Adv. Synth. Catal.* **2003**, 345, 1061 b) B. A. MacKay, M. D. Fryzuk, *Chem. Rev.* **2004**, 104, 385

⁹ O. V. Ozerov, H. F. Ferard, L. A. Watson, J. C. Huffman, K. G. Caulton, *Inorg. Chem.* **2002**, 41, 5615

¹⁰ a) M. J. Ingleson, M. Pink, J. C. Huffman, H. Fan, K. G. Caulton, *Organometallics*, **2006**, 25, 1112 b) A. N. Walstrom, B. C. Fullmer, H. Fan, M. Pink, D. T. Buschhorn, *Inorg. Chem.* **2008**, 47, 9002 c) J.-H. Lee, M. Pink, K. G. Caulton, *Organometallics* **2006**, 25, 802 d) A. Walstrom, M. Pink, K. G. Caulton, *Inorg. Chem.* **2006**, 45, 5617

¹¹ a) A. Y. Verat, M. Pink, H. Fan, B. C. Fullmer, J. Telser, K. G. Caulton, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2008**, 4704 b) A. Y. Verat, H. Fan, M. Pink, Y. S. Chen, K. G. Caulton, *Chem. Eur. J.* **2008**, 14, 7680 c) M. J. Ingleson, M. Pink, K. G. Caulton, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, 128, 4248 d) N. P. Tsvetkov, M. F. Laird, H. Fan, M. Pink, K. G. Caulton, *Chem. Comm.* **2009**, 4578 e) M. J. Ingleson, M. Pink, H. Fan, K. G. Caulton, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, 130, 4262

¹² H. Fan, B. C. Fullmer, M. Pink, K. G. Caulton, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, 47, 9112

¹³ R. R. Schrock, *Acc. Chem. Rev.* **1999**, 30, 9

¹⁴ a) R. Baumann, R. R. Schrock, *J. Organomet. Chem.* **1998**, 557, 69 b) R. R. Schrock, R. Baumann, S. M. Reid, J. T. Goodman, R. Stumpf, W. M. Davis, *Organometallics* **1999**, 18, 3649

(Schéma 2)¹⁵ et du ligand $[N^{Si}_2P]$ **B₂** développé par Fryzuk. En particulier, ils ont étudié les complexes du zirconium du ligand **D₂** et étudié leur réactivité vis-à-vis de l'alkylation et ont tenté de former les complexes cationiques correspondants pour les utiliser en polymérisation de l'hexène. Mais les complexes formés se sont avérés insuffisamment stables sous les conditions de la polymérisation conduisant à un taux de conversion maximum de 50%. Les auteurs justifient cette instabilité par la présence de la fonction N-TMS (possibilité activation CH ou rupture de la liaison N-Si comme il a été déjà observé par Fryzuk et Caulton. Ils se sont alors tournés vers les ligands de type **B₂** mais les mêmes constats ont été faits à savoir l'instabilité des ligands dans les conditions de la réaction de polymérisation.

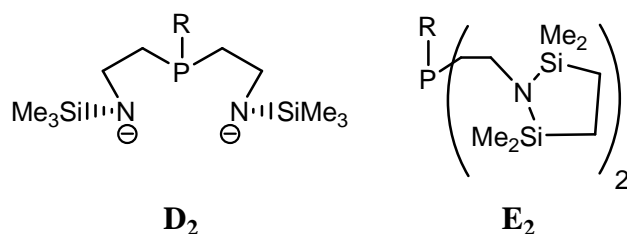


Schéma 2: Ligands PNP (NSiMe₃)

D'autres ligands PNP portant des liens carbonés entre NH et P de formule générale $[\text{R}_2\text{P}(\text{CH}_2)_n\text{PR}_2]$ avec $n = 2, 3$ **F₂** et **G₂** ont été décrits dans les débuts des années 90 (Schéma 3),¹⁶ et leur coordination à des métaux de transition du groupe IX et X a été étudiée.¹⁷ En particulier, les complexes cationiques du palladium du ligand dérivé **F₂** ont été synthétisés et évalués dans des réactions catalytiques de réduction électrochimique du CO₂.^{17c} Leurs versions amidures ont été préparées et leur coordination à des métaux du groupe IV et V a été menée à bien.¹⁸

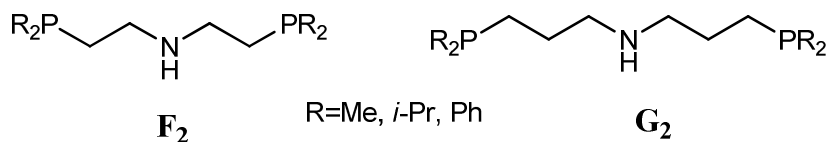


Schéma 3: Ligands PNP aliphatiques

¹⁵ R. R. Schrock, S. W. Seidel, Y. Schrodi, W. M. Davis, *Organometallics* **1999**, 18, 428

¹⁶ A. A. Danopoulos, A. R. Wills, P. G. Edwards *Polyhedron* **1990**, 9, 2413

¹⁷ a) P. G. Edwards, R. G. Jaouhari, *Polyhedron* **1989**, 8, 25 b) M. M. Taqui Khan, E. Rama Rao, *Polyhedron* **1987**, 6, 1727 c) B. D. Steffey, A. Miedaner, M. L. Maciejewski-Farmer, P. R. Bernatis, A. M. Herring, V. S. Allured, V. Carperos, D. L. Dubois, *Organometallics* **1994**, 13, 4844

¹⁸ A. R. H. Al-Soudani, P. G. Edwards, M. B. Hursthouse, K. M. A. Malik, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1995**, 355

Plus récemment, Johnson et son équipe ont décrit la synthèse d'un ligand tripodal tris(alkyle)amine-phosphine $[P(CH_2NHA r)_3]$ **H₂** (Schéma 4).¹⁹ Ils ont démontré que la version amidure de ce ligand adoptait une conformation où les paires libres de la phosphine et de l'amidure étaient approximativement anti-parallèles et étaient alors incapables de coordonner le même métal comme ils l'avaient déjà observé dans le cas du cluster Cu_9-L_2 .²⁰ Par conséquent, des complexes hétéro bimétalliques,²¹ où les fonctions amidures coordinent des métaux tels que le titane, le nickel ou le tantale et la fonction phosphine, le rhodium, sont obtenus. Ils ont, par ailleurs, synthétisé à partir de ces ligands des clusters de manganèse et de magnésium et étudié leurs propriétés magnétiques.²²

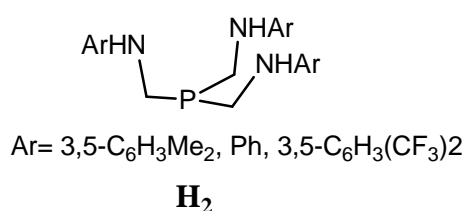


Schéma 4: Ligands tripodal [PN₃]

En 2008, Cermak et ses collaborateurs ont quant à eux décrit des ligands mixtes diphosphinoazines [PNNP] **I₂** dissymétriques et étudié la coordination de leur version amidure au palladium d'une part²³ et au rhodium d'autre part.²⁴ Les complexes du palladium ont été utilisés en catalyse dans la réaction de Heck où le styrène a été efficacement couplé à des bromures et des chlorures d'aryles activés.²⁵

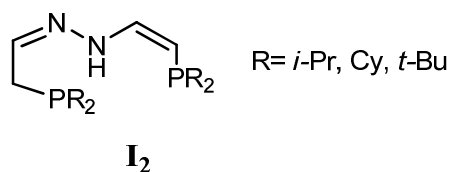


Schéma 5: Ligands [PNNP]

Récemment, une nouvelle famille de ligands amido-phosphines comportant le motif *ortho*-phénylène a émergé. L'idée était de développer des ligands plus rigides et surtout plus robuste pour éviter les cassures évoquées précédemment.

¹⁹ H. Han, M. Elsmaili, S. A. Johnson, *Inorg. Chem.* **2006**, 45, 7435

²⁰ A. L. Kheen, M. Doster, H. Han, S. A. Johnson, *Chem. Comm.* **2006**, 1221

²¹ H. Han, S. A. Johnson, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2008**, 471

²² J. A. Hatnean, R. Raturi, J. Lefebvre, D. B. Leznoff, G. Lawes, S. A. Johnson, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, 128, 14992

²³ a) J. Storch, J. Cermak, M. Posta, J. Sykora, I. Cisarova, *J. Organomet. Chem.* **2008**, 693, 3029 b) J. Storch, J. Cermak, P. Vojtisek, I. Cisarova, *Inorg. Chim. Acta* **2004**, 357, 4165

²⁴ M. Posta, J. Cermak, J. Sykora, P. Vojtisek, I. Cisarova, R. Fajgar, *J. Organomet. Chem.* **2008**, 693, 1997

²⁵ J. Vcelak, J. Storch, M. Czakoova, J. Cermak, *J. Mol. Cat. A: Chem.* **2004**, 222, 121

A.2. Les ligands mixtes P/N phényles

Liang et son équipe ont établi un protocole de synthèse pour la préparation de ligands amido-phosphines portant un *ortho*-phénylène comme lien. Ils ont développé dans un premier temps des ligands bidentes [PN] **J₂** (Schéma 6).²⁶

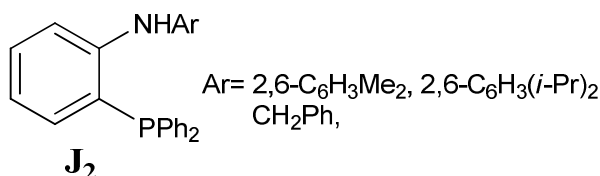


Schéma 6: Ligands [PN]

Les versions amidures de ces ligands se sont avérées capables de stabiliser une large gamme de métaux. Et dans la plupart des cas, les complexes obtenus ont présentés des propriétés intéressantes en luminescence mais aussi en catalyse. Ainsi, des complexes du ligand **J₂** lié à des métaux du groupe IV²⁷ tels que le zirconium et l'hafnium ont été isolés. Les complexes des métaux du groupe X²⁸ ont été aussi obtenus et utilisés en catalyse de Suzuki dans le cas du palladium^{28a} et de polymérisation du norbonène dans le cas du nickel.^{28b} En 2007, Peters et son équipe ont étudié la coordination de ces ligands à des métaux du groupe XI (le cuivre et l'argent)²⁹ ainsi que du groupe XII^{26a} (zinc). Ils ont alors obtenu des complexes mononucléaires et testé leur propriété en luminescence. Les meilleurs résultats ont été obtenus dans le cas des complexes du cuivre qui possèdent un temps de vie plus long et une émission plus efficace que les autres. La coordination de ces ligands à des métaux du groupe III et aux lanthanides a été aussi étudiée. En 2007, Ciu et son équipe ont ainsi isolé les complexes de lutécium (III), d'yttrium (III), de scandium (III), de thulium (III) et d'ytterbium (III) et étudié leur réactivité en polymérisation de l'éthylène.³⁰

Suivant la même stratégie de préparation des ligands [PN], un grand nombre de ligands diphosphino-diarylamines [PNP] **K₂** a été préparé (Schéma 7).³¹ La chimie de coordination des dérivés neutres et anioniques a été étudiée. Tout comme pour les ligands [PN] présentés ci-dessus, Peters et ses collaborateurs ont étudié la coordination du ligand [PNP] au cuivre

²⁶ a) L. C. Liang, W. Y. Lee, C. H. Hung, *Inorg. Chem.* **2003**, 42, 5471 b) L. C. Liang, M. H. Huang, C. H. Hung, *Inorg. Chem.* **2004**, 43, 2166

²⁷ P. S. Chien, L. C. Liang, *Inorg. Chem.* **2005**, 44, 5147

²⁸ a) L. L. Liang, P. S. Chien, M. H. Huang, *Organometallics* **2005**, 24, 353 b) H. Y. Wang, G. X. Jin, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2005**, 9, 1665

²⁹ A. J. M. Miller, J. L. Dempsey, J. C. Peters, *Inorg. Chem.* **2007**, 46, 7244

³⁰ S. Li, W. Miao, T. Tang, D. Ciu, X. Chen, X. Jing, *J. Organomet. Chem.* **2007**, 692, 4943

³¹ L. C. Liang, J. M. Lin, C. H. Hung, *Organometallics* **2003**, 22, 3007

(groupe XI) et mesurés la luminescence des complexes obtenus.³² Les études de coordination de ces ligands ont aussi été menées conjointement par différents groupes ; ceux de Ozerov, de Liang et de Mindiola. Dans le cas des complexes des métaux du groupe X³³ et du groupe IX³⁴, il est observé l'insertion du métal dans la liaison N-H et N-C (quand l'azote est substitué par un méthyle). Par ailleurs, l'étude de réactivité des complexes du palladium alkyle ou le chauffage de ces derniers à haute température génère un complexe dimère (Schéma 7) qui est capable d'activer l'ammoniaque (NH₃) ou le dihydrogène (H₂).^{33c} D'autres résultats intéressants ont été obtenus dans le cas des complexes du ruthénium (groupe VIII) qui décarbonylent catalytiquement l'acétone.³⁵

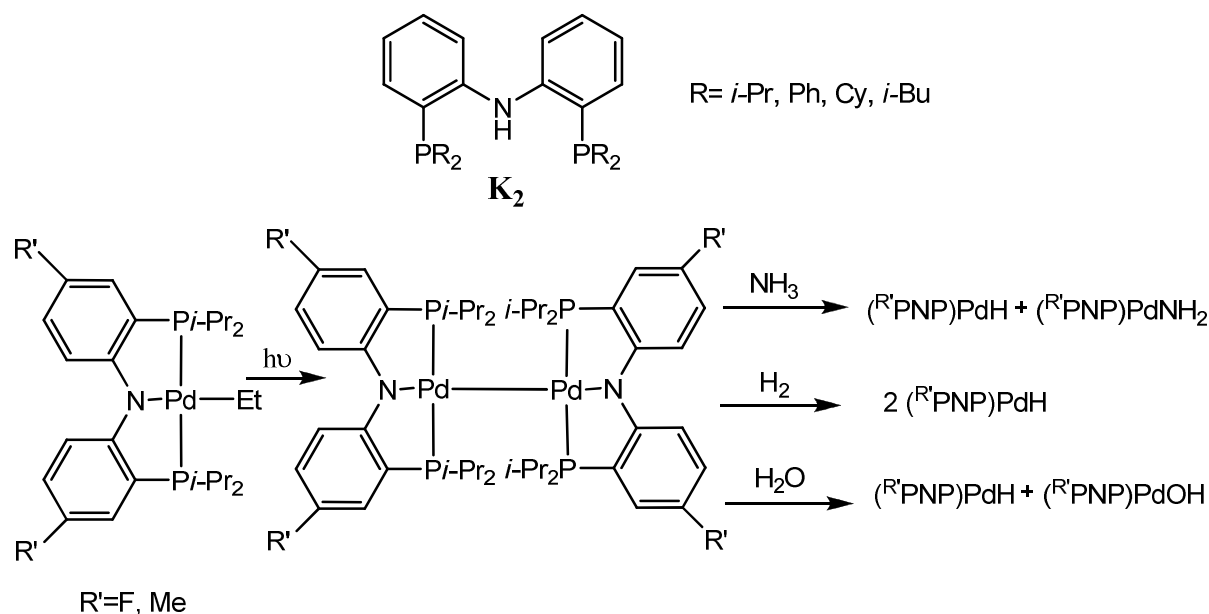


Schéma 7: Ligands [PNP]

Les versions amidure ont été coordonnées à des métaux électrodéficients tels que ceux du groupe III et du groupe IV. Ainsi, des complexes de titane et de zirconium portant des groupements alkylidènes et alkylidyne ont été décrits.³⁶ Par coordination au scandium, des complexes d'imidoscandium, de méthylidènescandium et d'oxoscandium et plus récemment

³² S. B. Harkins, J. C. Peters, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, 127, 2030

³³ a) L. Fan, B. M. Foxman, O. V. Ozerov, *Organometallics* **2004**, 23, 326 b) L. Fan, L. Lang, C. Y. Guo, B. M. Foxman, *Organometallics* **2004**, 23, 4778 c) C. M. Fafard, D. Adhikari, B. M. Foxman, D. J. Mindiola, O. V. Ozerov, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, 129, 10318 d) O. V. Ozerov, C. Y. Guo, L. Fan, B. M. Foxman, *Organometallics*, **2004**, 23, 5573 e) L. C. Liang, J. M. Lin, C. H. Hung, *Organometallics* **2004**, 23, 3538 f) L. Fan, O. V. Ozerov, *Chem. Comm.* **2005**, 4450 g) M. H. Huang, L. C. Liang, *Organometallics* **2004**, 23, 2813

³⁴ O. V. Ozerov, C. Y. Guo, V. A. Papkov, B. M. Foxman, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, 126, 4792

³⁵ R. Celenligil-Cetin, L. A. Watson, C. Y. Guo, B. M. Foxman, O. V. Ozerov, *Organometallics* **2005**, 24, 186

³⁶ a) W. Weng, L. Yang, B. M. Foxman, O. V. Ozerov, *Organometallics* **2004**, 23, 4700 b) B. C. Bailey, J. C. Huffman, D. J. Mindiola, W. Weng, O. V. Ozerov, *Organometallics* **2005**, 24, 1390 c) D. J. Mindiola, *Acc. Chem. Res.* **2006**, 39, 813 d) B. C. Bailey, H. Fan, J. C. Huffman, M. H. Baik, D. J. Mindiola, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, 129, 8781

de phosphinidènes de scandium ont été isolés.³⁷ La coordination de ce type de ligand à des actinides tels que l'uranium a été aussi étudiée.³⁸

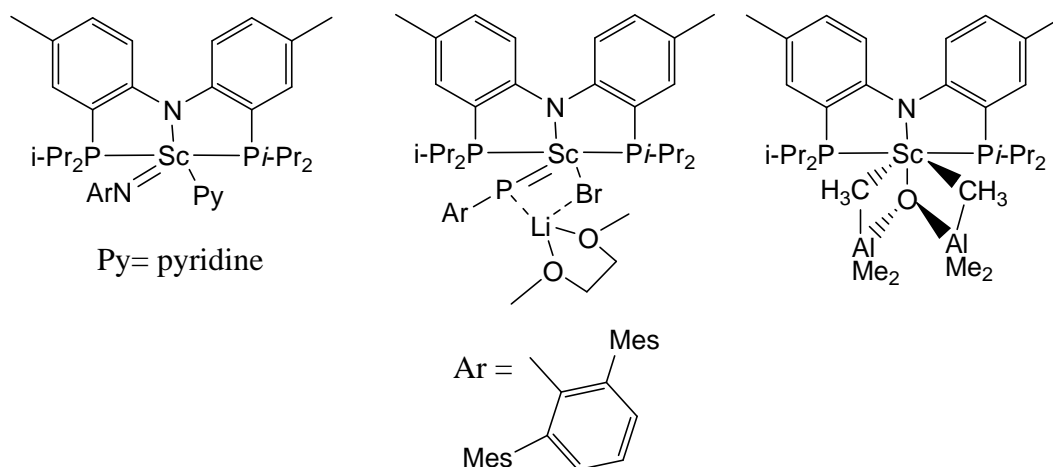


Schéma 8 : Complexes du scandium

Un autre ligand similaire à **K₂**, si ce n'est que les deux phénylènes sont liés non seulement par le NH mais aussi par un pont alkyle CH₂CH₂, a été décrit par Ozerov **L₂** (Schéma 9). Tout comme ci-dessus, il a été observé l'insertion du métal (palladium, rhodium et iridium) dans la liaison N-H et N-C.³⁹ Par ailleurs, les complexes du nickel de ce ligand se sont avérés efficaces en dimérisation d'alcyne.⁴⁰

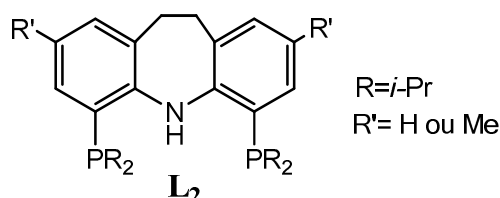


Schéma 9: Nouveau Ligand [PNP] rigide

Fryzuk et son équipe ont également développé des ligands tridentes diamido-phosphines [NPN] **M₂** (Schéma 10) : avec une phosphine au centre et deux fonctions amines en périphérie. Ils ont étudié leur coordination au zirconium.⁴¹ Les auteurs suggéraient l'étude de la réactivité de ces complexes vis-à-vis de la polymérisation et d'activation de l'azote mais aucune communication à ce sujet n'a été publiée à notre connaissance.

³⁷ a) B. F. Wicker, J. Scott, J. G. Andino, W. Gao, H. Park, M. Pink, D. J. Mindiola, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, 132, 3691 b) J. Scott, H. Fan, B. F. Wicker, A. R. Fout, M. H. Baik, D. J. Mindiola, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, 130, 14438 c) J. Scott, F.

Basuli, A. R. Fout, J. C. Huffman, D. J. Mindiola, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, 47, 8502

³⁸ T. Cantat, B. L. Scott, D. E. Morris, J. L. Kiplinger, *Inorg. Chem.* **2009**, 48, 2114

³⁹ W. Weng, C. Y. Guo, C. Moura, L. Yang, B. M. Foxman, O. V. Ozerov, *Organometallics* **2005**, 24, 3487

⁴⁰ W. Weng, C. Y. Guo, R. Celenligil-Cetin, B. M. Foxman, O. V. Ozerov *Chem. Comm.* **2006**, 197

⁴¹ E. R. MacLachlan, M. D. Fryzuk, *Organometallics* **2005**, 24, 1112

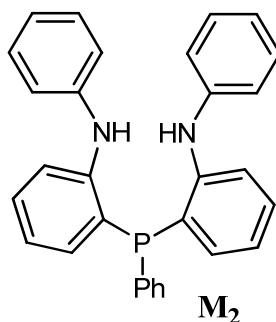


Schéma 10: Ligands [NPN]

De nombreux ligands amido-phosphines portant un lien *ortho*-phénylène ont été développés aujourd'hui et leurs coordinations à une large gamme de métaux du tableau périodique ont été étudiées. Une récente revue présente ces différents ligands et leurs complexes.⁴²

A.3. Les ligands mixtes P/N phényles/alkyles

En 2005, Liang et son équipe ont développé des ligands amido-phosphines [PNN] comportant à la fois un lien *ortho*-phénylène rigide et un lien aliphatique flexible N_2 (Schéma 11).⁴³

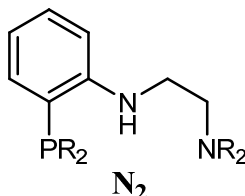


Schéma 11: Ligands [PNN]

Leur coordination à l'aluminium a été menée avec succès par réaction de métathèse du ligand version amine avec un précurseur AlR_3 (R=Me, Et, *i*-Bu). S'ils évoquent dans leur publication une application en polymérisation aucun article sur ce sujet n'a été publié à notre connaissance.

De nombreux travaux ont porté sur la préparation de ligand mixte où l'amidure est remplacé par une fonction iminophosphorane ; non anionique mais fort σ et π donneurs par la présence de deux paires libres sur l'azote et non π accepteur par l'absence d'un réel système π (voir partie II introduction). Les ligands de type O_2 (Schéma 12) ont été historiquement

⁴² L. C. Liang, *Coord. Chem. Rev.* **2006**, 250, 1152

⁴³ W. Y. Lee, L. C. Liang, *Dalton Trans.* **2005**, 1952

étudiés d'abord par l'équipe de Cavell puis par celle de Cadierno. L'équipe de Cavell a mis au point la synthèse des ligands et étudié leur coordination à différents métaux par exemple ceux du groupe X^{44} tel que le nickel (oligomérisation) et le palladium. Cadierno et ses collaborateurs ont quant à eux développés des complexes de ruthénium⁴⁵ qui ont été valorisés en catalyse d'hydrogénation de la cyclohexanone par transfert d'hydrure.^{45b}

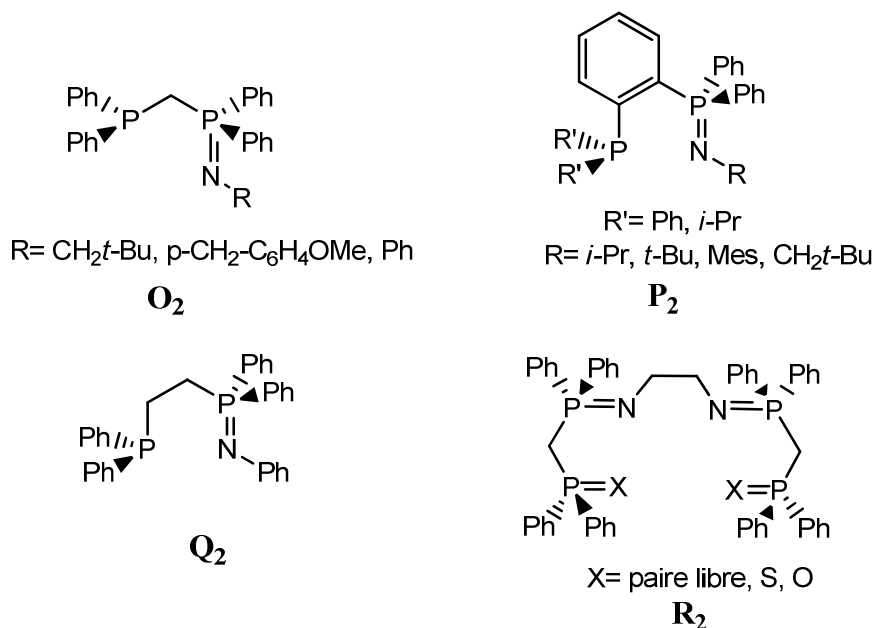


Schéma 12 : Ligands mixtes phosphines-iminophosphoranes

Au laboratoire, les ligands bidentes **O₂**⁴⁶, **P₂**⁴⁷ et **Q₂** (Schéma 12) ont été coordonnés aux métaux du groupe X tels que le nickel. Les complexes résultant ont été appliqués en dimérisation de l'éthylène⁴⁸ où l'excellente sélectivité et l'efficacité du procédé a été attribuée à la différence des propriétés électroniques des 2 pôles de coordination.^{48b} Des ligands tétradentes **R₂** ont été également développés.^{49,50}

Vu la richesse de la chimie développée à partir des ligands phosphine-amidures que ce soit en terme de réactivité ou d'application en catalyse, nous avons voulu préparer une famille très

⁴⁴ a) K. V. Katti, R. J. Batchelor, F. W. B. Einstein, R. G. Cavell, *Inorg. Chem.* **1990**, 29, 808 b) R. G. Cavell, B. Creed, L. Gelmini, D. J. Law, R. McDonald, A. R. Sanger, A. Somogyvari, *Inorg. Chem.* **1998**, 37, 757 b) K. V. Katti, R. G. Cavell *Organometallics* **1989**, 8, 2147

⁴⁵ a) V. Cadierno, J. Diez, S. E. Garci-Garrido, S. Garcia-Granda, J. Gimeno, *Dalton Trans.* **2002**, 1465 b) V. Cadierno, P. Crochet, J. Garcia-Alvarez, S. E. Garci-Garrido, J. Gimeno, *J. Organomet. Chem.* **2002**, 663, 32

⁴⁶ L. Boubekour, L. Ricard, N. Mezailles, P. Le Floch, *Organometallics* **2005**, 24, 1065

⁴⁷ L. Boubekour, L. Ricard, N. Mezailles, M. Demange, A. Auffrant, P. Le Floch, *Organometallics* **2006**, 25, 3091

⁴⁸ a) A. Buchard, A. Auffrant, C. Klemp, L. Vu-Do, L. Boubekour, X. Le Goff, P. Le Floch, *Chem. Comm.* **2007**, 1502 b) A. Buchard, *Chimie de Coordination des iminophosphoranes et nouveaux systèmes catalytiques*, thèse de l'Ecole Polytechnique, Palaiseau, **2009**

⁴⁹ A. Buchard, B. Komly, A. Auffrant, X. Le Goff, P. Le Floch, *Organometallics* **2008**, 27, 4380

⁵⁰ A. Buchard, H. Heuclin, A. Auffrant, X. Le Goff, P. Le Floch, *Dalton Trans* **2009**, 1659

simple de ligands mixtes phosphine- et thiophosphorane-amines différant par leur substitution et étudier leurs versions amidures. L'objectif était à terme l'étude de leur coordination.

B. Synthèse des ligands PCNH et P(S)CNH

B.1. Synthèse des ligands PCNH

Les phosphinométhyl-amines de formule générale R_2PCH_2NHR' (PCNH) ont été obtenus par réaction d'une phosphine secondaire R_2PH avec le paraformaldéhyde suivi de la condensation d'une amine primaire $R'NH_2$ sur l'hydroxyméthyldiphosphine R_2PCH_2OH résultante. Cependant, cette synthèse dépend fortement de la nature des substituants de l'azote et du phosphore. Etant donné la présence d'une fonction NH réactive dans le produit formé, les réactions ont dû être menées avec précaution pour éviter la formation de ligands PCNCP ($(R_2PCH_2)_2NR'$ résultant de la double condensation (cf Chapitre 1). Dans le cas de la *tert*-butylamine, les réactions ont été réalisées dans le dichlorométhane avec un léger excès d'amine (1.5 équivalents) (Schéma 13). Aucun sous produit PCNCP n'a alors été observé et les PCNH : Ph_2PCH_2NHtBu **4a** et Cy_2PCH_2NHtBu **4b** ont été obtenus avec de bons rendements (Tableau 1).

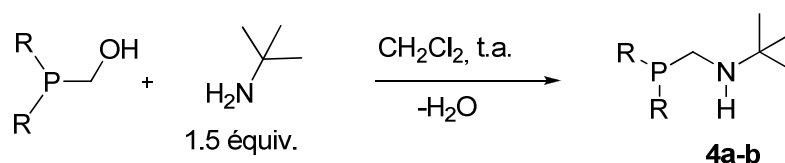


Schéma 13: Synthèse des ligands PCNH-*t*Bu

Avec l'aniline, la synthèse n'a pas pu être réalisée comme précédemment, car il a été impossible d'éliminer l'aniline excédentaire que ce soit par évaporation, lavage ou précipitation du produit désiré. La réaction a alors été conduite avec la stœchiométrie d'aniline. Lorsque l'aniline est additionnée à température ambiante, la formation du sous-produit PCNCP a été observée. Il peut être facilement éliminé par simple précipitation dans un mélange méthanol/hexane mais le rendement de la réaction s'en ressent fortement. Il a donc fallu procéder différemment (Schéma 14): l'addition de l'aniline a été réalisée sur une

solution de l'hydroxyméthyldiphosphine préalablement refroidie (sans solvant pour Cy₂PCH₂OH et dans le dichlorométhane pour Ph₂PCH₂OH). Le milieu réactionnel a été ensuite réchauffé à température ambiante et gardé sous vide dynamique pendant la nuit.

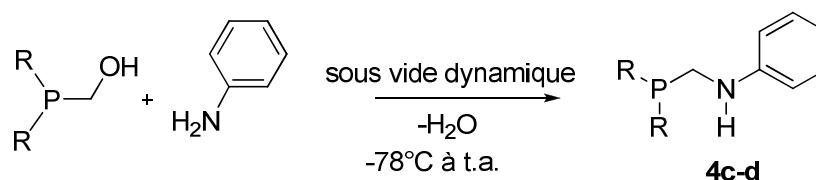


Schéma 14: Ligands PCNH-Ph

Dans ces conditions, inspirées par les travaux de Johnson et coll.¹³ les ligands Ph₂PCH₂NHPh **4c** et Cy₂PCH₂NHPh **4d** ont été synthétisés avec de bons rendements (Tableau 1).

4	a	b	c	d
R	Ph	Cy	Ph	Cy
R'	<i>t</i> -Bu	<i>t</i> -Bu	Ph	Ph
rendement	98%	96%	93%	95%
$\delta^{31}\text{P}$ CH ₂ Cl ₂ (ppm)	-16.7	-5.3	-19.4	-3.2

Tableau 1: Ligands 4a-d: rendements et déplacement chimique en RMN³¹P des ligands R₂PCH₂NHR'

Ils ont été caractérisés par les méthodes usuelles RMN, analyse élémentaire et spectrométrie de masse.

B.2. Synthèse des ligands P(S)CNH

Les thiophosphoraneméthyl-amines R₂P(S)CH₂NHR' **5a-d** sont facilement accessibles par réaction des phosphineméthyl-amines correspondants **4a-d** avec 1/8 d'équivalents de S₈ dans le toluène à température ambiante (Schéma 15).

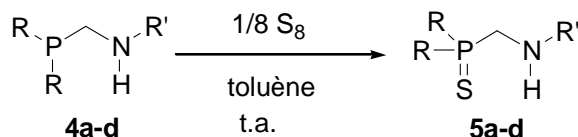


Schéma 15: Synthèse des thiophosphoranes

La réaction s'accompagne d'un important déblindage en RMN³¹P{H} ; un singulet est observé à environ +40 ppm pour les dérivés PPh₂ et +60 ppm pour les dérivés PCy₂. Les composés **5a-d** sont isolés sous forme de solide blanc avec de bons rendements après purification sur colonne de silice (Tableau 2).

5	a	b	c	d
R	Ph	Cy	Ph	Cy
R'	<i>t</i> -Bu	<i>t</i> -Bu	Ph	Ph
rendement	97%	97%	80%	88%
δ ³¹ P toluène (ppm)	+41.2	+58	+36.7	+59.6

Tableau 2: Ligands 5a-d: rendements et déplacements chimiques en RMN³¹P

Ils ont été caractérisés par RMN multinoyaux, analyse élémentaire et spectrométrie de masse. La lithiation de l'ensemble de ces ligands aminés a ensuite été conduite.

B.3. Lithiation et étude théorique

Afin de former les dérivés amidures correspondants, les thiophosphoraneméthyl-amines ont été déprotonées avec un équivalent de méthyllithium dans le toluène à -78°C. Le milieu réactionnel devient jaune pâle après remontée à température ambiante, et en RMN³¹P{H}, un seul signal est observé, quel que soit le groupement sur l'azote : un singulet à +22.9 ppm pour les dérivés PPh₂, et un singulet à +37.5 ppm pour les dérivés PCy₂. Pour identifier ces composés, un équivalent d'iodométhane a été ajouté à -78°C au milieu réactionnel pour piéger les lithiens. Après remontée à température ambiante, le milieu réactionnel redevient incolore et un précipité blanc correspondant aux sels d'iodure de lithium est observé. En RMN³¹P{H},

il y a un singulet à $\delta(\text{toluène}) = +35.5$ ppm pour les dérivés PPh_2 et un singulet à $\delta(\text{toluène}) = +54.7$ ppm pour les dérivés PCy_2 , suggérant ainsi la formation du même produit à partir des dérivés **5a-5c** d'une part et des dérivés **5b-5d** d'autre part. Après filtration pour éliminer les sels de lithium et évaporation des solvants sous vide, une huile incolore est obtenue dans chaque cas. Leurs analyses en RMN du proton montrent l'absence des signaux correspondants au substituant sur l'azote et finalement la formation des méthylthiophosphoranes **6a** et **6b** dans chaque cas (*Schéma 16*). En effet, le groupe méthyle est facilement repérable et apparaît comme un doublet à $\delta(\text{C}_6\text{D}_6) = +2.27$ ppm ($^2J_{\text{P-H}} = 13.0$ Hz) pour le dérivé PPh_2 , et à $\delta(\text{C}_6\text{D}_6) = +1.06$ ppm ($^2J_{\text{P-H}} = 12.0$ Hz) pour le dérivé PCy_2 . Cela implique la dissociation des dérivés amidures qui se dissocient pour former l'anion thiophosphinite et l'imine correspondante qui est éliminée par évaporation. Malgré de nombreuses modifications des conditions expérimentales telles que le changement de la base, le changement du solvant pour tenter d'isoler les amidures, les réactions ont toujours conduit à la formation des méthylthiophosphoranes.

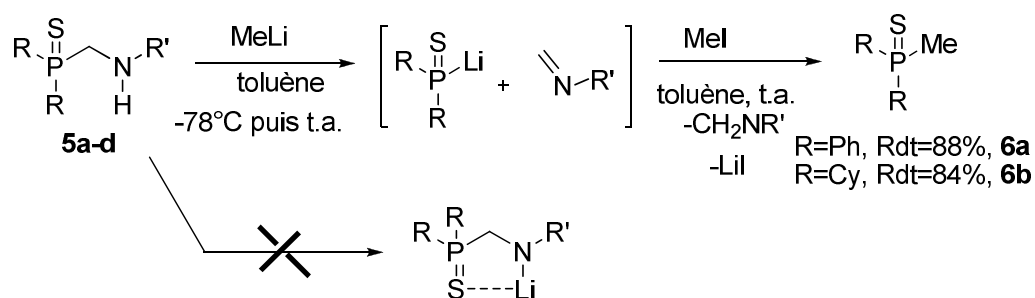


Schéma 16: Lithiation des thiophosphorane-amines 5a-d

En parallèle des expériences de lithiation, des calculs DFT ont été menés pour étudier la thermodynamique de la dissociation des anions thiophosphorane-amido $\{\text{R}_2\text{P}(\text{S})\text{CH}_2\text{NR}'^-\}$. Tous les calculs ont été réalisés avec Gaussian 03⁵¹ en utilisant la fonctionnelle B3PW91 et la base 6-31++G(d,p) pour tous les atomes. Les molécules réelles ont été considérées excepté que les cyclohexyles ont été modélisés par un groupement méthyle.

Les résultats sont présentés ci-dessous (*Tableau 3*).

Les résultats des calculs mettent en évidence le rôle de la substitution sur l'azote. En effet, dans le cas des dérivés *tert*-butyles, les optimisations des anions correspondants aux dérivés **5a** et **5b** ont conduit à une dissociation spontanée en deux composés : l'anion thiophosphinite et l'imine. Pour les dérivés portant des phényles sur l'azote, les anions correspondants se sont

⁵¹ M. J. Frisch et coll. *Gaussian 03, Revision B.05*, Gaussian, Inc., Pittsburgh PA, **2003**

avérés stables (*Tableau 3*, **5c** et **5d**). Cependant, la dissociation est thermodynamiquement favorisée pour le dérivé **5c** ($\Delta G = -9.7 \text{ kcal mol}^{-1}$) et légèrement endothermique pour le dérivé **5d** ($\Delta G = +2.4 \text{ kcal mol}^{-1}$). Ces résultats sont en accord avec les résultats expérimentaux où la dissociation des amidures générés à partir de **5a-d** est observée.

Dérivés correspondants	Anions calculés	$\Delta H \text{ (kcal mol}^{-1}\text{)}$	$\Delta G \text{ (kcal mol}^{-1}\text{)}$
5a	$\text{Ph}_2\text{P(S)CH}_2\text{NtBu}^-$	Dissociation	Dissociation
5b	$\text{Me}_2\text{P(S)CH}_2\text{NtBu}^-$	Dissociation	Dissociation
5c	$\text{Ph}_2\text{P(S)CH}_2\text{NPh}^-$	-0.8	-9.7
5d	$\text{Me}_2\text{P(S)CH}_2\text{NPh}^-$	9.8	2.4
4a	$\text{Ph}_2\text{PCH}_2\text{NtBu}^-$	Dissociation	Dissociation
4b	$\text{Me}_2\text{PCH}_2\text{NtBu}^-$	9.2	1.7
4c	$\text{Ph}_2\text{PCH}_2\text{NPh}^-$	8.7	0.9
4d	$\text{Me}_2\text{PCH}_2\text{NPh}^-$	31.6	24.3

Tableau 3: Données thermodynamiques de la dissociation des dérivés 3a-d et 4a-d

Les mêmes calculs ont été menés pour les anions dérivés des composés phosphine-amine **4a-d** (*Tableau 3*). Pour l'anion $\{\text{Ph}_2\text{PCH}_2\text{NtBu}^-\}$ formé à partir de **4a**, l'optimisation a conduit à la dissociation de celui-ci en l'anion phosphide et l'imine correspondante. Pour les dérivés **4b** et **4c**, les anions correspondants ont pu être optimisés. Cependant, les valeurs ΔG associées à la dissociation sont proches de zéro : $+1.7 \text{ kcal mol}^{-1}$ pour **4b**, $+0.9 \text{ kcal mol}^{-1}$ pour **4c**. Finalement, seule la dissociation de l'anion dérivé de la phosphine-amine **4d** s'est avérée très défavorable ($\Delta G = +24.3 \text{ kcal mol}^{-1}$). Les calculs montrent donc un comportement particulier de l'anion du dérivé **4d** qui devrait pouvoir être isolé.

Pour vérifier ces prédictions, la lithiation de tous les dérivés **4a-d** a été menée (*Schéma 17*). Les phosphineméthyl-amines ont été déprotonées avec un équivalent de méthyllithium dans le toluène à -78°C et la réaction suivie par $\text{RMN}^{31}\text{P}\{\text{H}\}$. La déprotonation de **4a** s'accompagne d'un léger changement de couleur du milieu réactionnel d'incolore à jaune pâle. En $\text{RMN}^{31}\text{P}\{\text{H}\}$, il y a un large signal à $\delta(\text{toluène}) = -40 \text{ ppm}$ correspondant à l'anion diphénylphosphide. Pour confirmer la dissociation, de l'iodométhane a été ajouté au milieu réactionnel pour piéger cet anion. La formation de la diphénylméthylphosphine **7a** est confirmée par les différentes méthodes d'analyses (RMN et spectrométrie de masse). En

particulier, les protons du méthyle sont caractérisés par un doublet à $\delta(\text{C}_6\text{D}_6) = +1.39$ ppm ($^2J_{\text{P-H}} = 3.0$ Hz). La lithiation du dérivé **4c** a aussi conduit à la dissociation de l'amidure : le diphénylphosphide lithium a été observé comme produit majoritaire en RMN $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$. Cependant, un second singulet de faible intensité à $\delta(\text{toluène}) = -16$ ppm est visible dans les premiers minutes de cette réaction. Celui-ci pourrait correspondre à l'amidure désiré. Cependant, ce produit disparaît et la réaction évolue vers un seul produit : la diphénylphosphide lithium qui réagit avec l'iodométhane pour former la diphénylméthylphosphine **7a**.

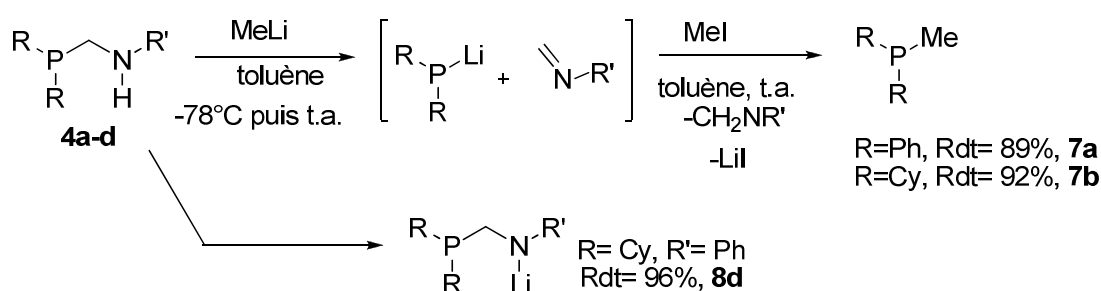


Schéma 17: Lithiation des phosphines-amines 4a-d

La déprotonation du dérivé **4b** a conduit à un seul produit caractérisé en RMN $^{31}\text{P}\{\text{H}\}$ par un singulet à $\delta(\text{toluène}) = -27$ ppm. Ce produit piégé par l'iodométhane conduit au dicyclohexylméthylphosphine **7b** caractérisé par un singulet à $\delta(\text{C}_6\text{D}_6) = -27.6$ ppm en RMN $^{31}\text{P}\{\text{H}\}$ et un doublet à $\delta(\text{C}_6\text{D}_6) = +0.9$ ppm ($^2J_{\text{P-H}} = 16.5$ Hz) en RMN du proton correspondant aux protons du méthyle. Au final, la lithiation des composés **4a-c** a conduit à la dissociation des amidures correspondants comme le laissaient penser les calculs.

En revanche, la lithiation de **4d** s'est avérée plus satisfaisante. L'addition d'un équivalent de méthyllithium à une solution de **4d** dans le toluène à -78°C s'accompagne d'un changement de couleur du milieu réactionnel d'incolore à jaune pâle après remontée à la température ambiante. Le spectre de RMN $^{31}\text{P}\{\text{H}\}$ du brut réactionnel a montré un large signal à $\delta(\text{toluène}) = -6.9$ ppm qui ne correspond pas au signal du dicyclohexylphosphide lithium. Le composé **8d** est finalement isolé sous forme d'un solide blanc avec un rendement de 96% après évaporation du solvant et précipitation dans l'hexane (Schéma 17).

Il a été analysé par RMN multinoyaux, en RMN ^7Li , un large signal à $\delta(\text{toluène}) = +1.74$ ppm est observé. En RMN ^1H , les protons aromatiques du substituant sur l'azote sont clairement visibles ainsi que ceux du méthylène donnant un large signal à $\delta(\text{C}_6\text{D}_6) = +3.53$ ppm. Comme

il été anticipé par les calculs, l'amidure dérivé de **4d**, **8d** est stable. Sa structure a été élucidée par diffraction aux rayons X d'un monocristal obtenu par évaporation lente d'une solution saturée de **8d** dans l'éther diéthylique. Une vue de cette structure RX est présentée ci-dessous et les principaux paramètres métriques les plus significatifs sont listés dans la légende (*Figure 1*). Le composé **8d** adopte à l'état solide une structure dimérique organisée autour du fragment plan carré N_2Li_2 . L'unité cellulaire est composée de 4 unités dimériques qui sont similaires excepté l'orientation de la molécule du solvant coordonné au lithium. En effet, chaque lithium est coordonné par une molécule de diétyl éther et deux atomes d'azote des ligands phosphine-amido. A noter que les distances des liaisons N-Li, N-C, P-C sont très similaires à celles observées par l'équipe de Johnson pour le tris(anion) $[P(CH_2NPhLi)_3]$.¹⁹

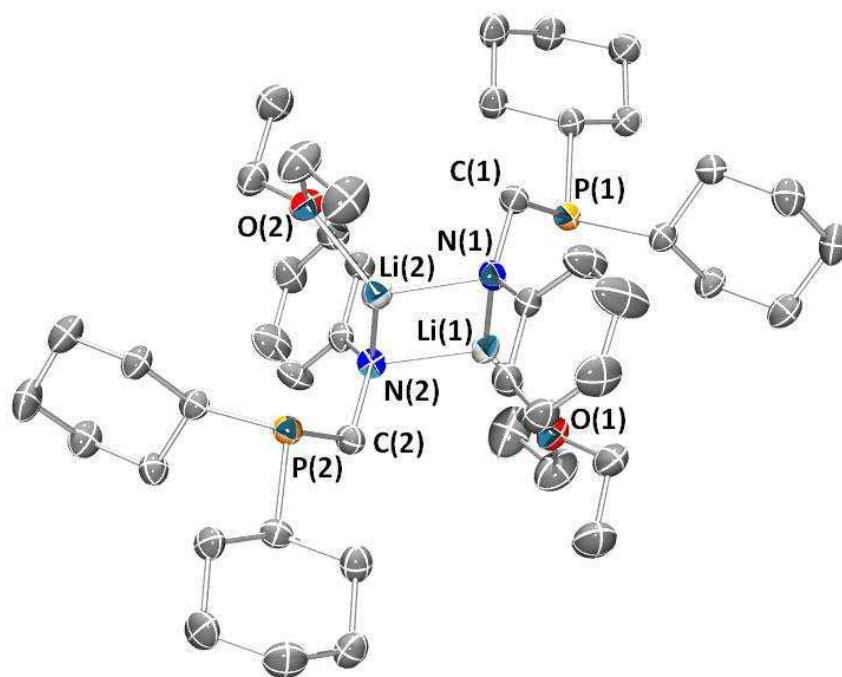


Figure 1: Vue ORTEP de **7a**. Ellipsoïdes thermiques dessinés à une probabilité de 50%. Les atomes d'hydrogène ont été omis pour plus de clarté. Distances (Å) et angles (°) sélectionnés: Li(1)–N(1)= 2.075(6); Li(1)–N(2)= 2.034(7); Li(2)–N(1)= 2.015(7); Li(2)–N(2)= 2.046(6); N(1)–C(1)= 1.459(4); P(1)–C(1)= 1.861(3); N(2)–C(2)= 1.468(4); P(2)–C(2)= 1.870(4); N(1)–Li(2)–N(2) = 103.6(3); N(2)–Li(1)–N(1) = 101.9(3); Li(2)–N(1)–Li(1) = 77.1(2); Li(1)–N(2)–Li(2) = 77.4(2); N(1)–C(1)–P(1) = 107.9(2); N(2)–C(2)–P(2) = 107.4(2).

En 1999, Poli et coll. décrivaient que les ligands alpha-aminodiphénylphosphines et leurs dérivés anioniques étaient en équilibre en solution avec Ph_2PH ou Ph_2PLi et l'imine correspondant.⁵² Ils ont démontré que la rupture de la liaison P-C pouvait être évitée en réduisant la densité électronique sur l'azote et le carbone central : par introduction des groupements électro-attracteurs dans cette position ou par coordination du phosphore au cuivre (I). Par comparaison à ces résultats, il est à noter que dans notre cas, la stabilité de l'anion dépend à la fois de la densité électronique apportée par le substituant de l'azote mais également du phosphore. En effet, la présence de substituants alkyles (donneurs) sur le phosphore est requise pour éviter la dissociation, en présence de phényles en cette position, la dissociation est observée (**4a** et **4c**). En revanche sur l'azote, la dissociation est favorisée par des groupements alkyles (**4b**). Tout comme pour le dérivé tris(amido) $[\text{P}(\text{CH}_2\text{NPhLi})_3]$ préparé par Johnson et coll.¹⁹, la bonne combinaison consiste en un groupement alkyle sur le phosphore et un groupement aryle sur l'azote. La dissociation dans le cas des dérivés thiophosphoranes **5a-d** est due au phosphore pentavalent qui quels que soient ces substituants reste trop électro-déficient pour donner les amidures stables.

C. Coordination au Rhodium

Ayant obtenu un dérivé phosphine-amido stable **8d**, sa coordination au Rh(I) a été étudiée. Un demi-équivalent du dimère $[\text{Rh}(\text{COD})\text{Cl}]_2$ est ajouté à une solution de **8d** dans le toluène à température ambiante. Un changement spontané de couleur d'orange à rouge profond est observé. Étonnamment, aucun sel LiCl ne précipite dans le toluène. Le spectre de $\text{RMN}^{31}\text{P}\{\text{H}\}$ a montré clairement la formation d'un seul produit caractérisé par un doublet à $\delta(\text{C}_6\text{D}_6) = -35.2 \text{ ppm}$ ($^1\text{J}_{\text{P-Rh}} = 127.5 \text{ Hz}$) (*Schéma 18*). Ce nouveau complexe **9** a été isolé sous forme d'un solide rouge avec un rendement de 88% après évaporation du solvant et précipitation dans l'hexane. Le déplacement observé $\text{RMN}^{31}\text{P}\{\text{H}\}$ est inhabituel pour un phosphore coordonné au rhodium. En RMN^1H , la coordination est indiquée par un léger déblindage du signal du groupement méthylène ($\Delta\delta = +1 \text{ ppm}$ par rapport au ligand libre) et la coordination du cyclooctadiène est aussi confirmée par les déplacements chimiques des protons éthyléniques à $\delta(\text{C}_6\text{D}_6) = +3.78$ et 5.58 ppm . Le complexe a aussi été caractérisé en RMN^7Li qui a révélé un large signal à $\delta(\text{toluène-d}^8) = -0.66 \text{ ppm}$. Plusieurs tentatives pour

⁵² J. Andrieu, J. Dietz, R. Poli, P. Richard, *New J. Chem.* **1999**, 23, 581

cristalliser ce complexe par diffusion d'hexane dans une solution de **9** dans le THF ont malheureusement échoué. En effet, après plusieurs semaines sans formation de cristaux, la solution change de couleur de rouge à orange et ce n'est qu'alors que des monocristaux orange apparaissent. Leurs analyses par diffraction aux rayons X montrent la formation du complexe **10** portant le ligand phosphine-amine **4d**. Pour mieux comprendre cette transformation, le complexe **10** a été synthétisé indépendamment par addition d'un demi-équivalent du dimère $[\text{Rh}(\text{COD})\text{Cl}]_2$ à une solution de **4d** dans le dichlorométhane à température ambiante. Après une demi-heure de réaction, le spectre $\text{RMN}^{31}\text{P}\{\text{H}\}$ montre la disparition du signal du ligand de départ et l'apparition d'un seul produit : le complexe **10** caractérisé par un doublet à $\delta(\text{CH}_2\text{Cl}_2) = +24.0 \text{ ppm}$ ($^1J_{\text{P-Rh}} = 144.0 \text{ Hz}$).

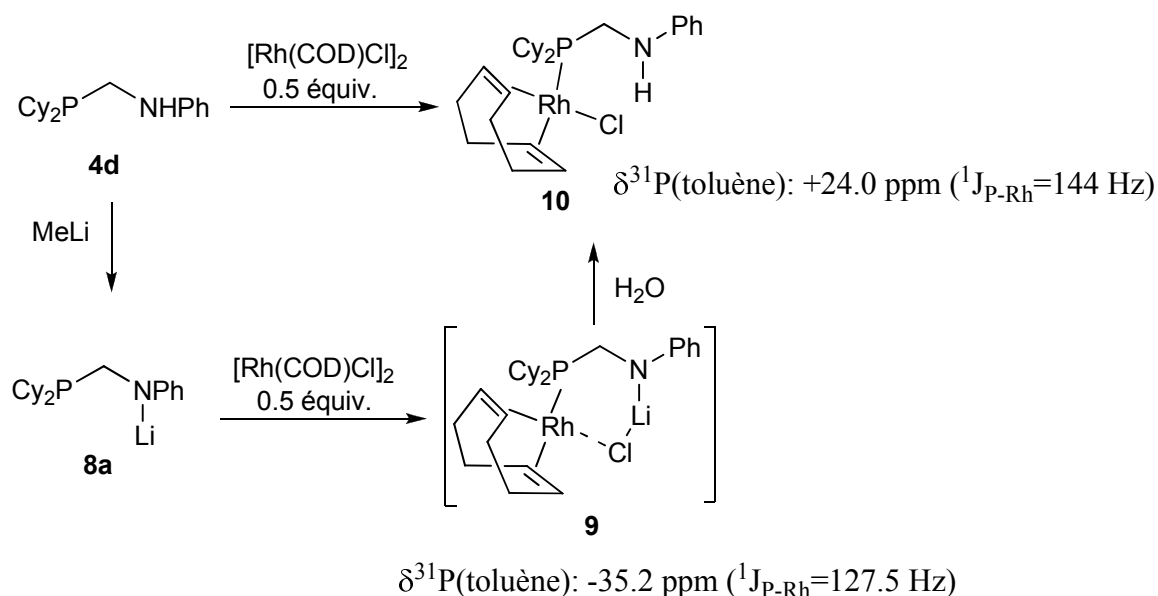


Schéma 18: Coordination au Rhodium (I)

Le complexe **10** est isolé sous forme de solide jaune avec un rendement de 80% après évaporation du dichlorométhane et précipitation dans l'hexane. Son spectre proton est très similaire à celui du complexe **9** excepté la présence d'un proton NH à $\delta(\text{CDCl}_3) = +4.58 \text{ ppm}$ ($^3J_{\text{H-H}} = 5.0 \text{ Hz}$) qui est légèrement déblindé par rapport à celui du ligand libre **4d**. La coordination n'a qu'un léger effet sur le spectre RMN du proton : les protons du groupe méthylène apparaissent à $\delta(\text{CDCl}_3) = +3.37 \text{ ppm}$ dans le complexe tandis qu'ils sont à $\delta(\text{CDCl}_3) = +3.19 \text{ ppm}$ dans le ligand libre. Finalement, la structure du complexe **10** est définitivement établie par étude cristallographique. Elle est présentée ci-dessous et les paramètres métriques les plus significatifs sont listés dans la légende (*Figure 2*). Comme

attendu pour les complexes de métaux d^8 , la géométrie autour du métal est plan carré, les sites de coordination sont occupés par le phosphore, le chlorure et les deux doubles liaisons de cyclooctadiène. Les longueurs de ces liaisons ont été mesurées à 1.396 et 1.357 Å. Les liaisons Rh1-C20 et Rh1-C21 sont plus courtes (2.129 et 2.113 Å respectivement) que celle en *trans* du phosphore Rh1-C24 et Rh1-C25 qui ont été mesurés à 2.240 et 2.207 Å ; ce qui reflète l'influence *trans* de la phosphine. A noter que cette structure est identique à celle obtenue à partir des tentatives de cristallisations de **9**.

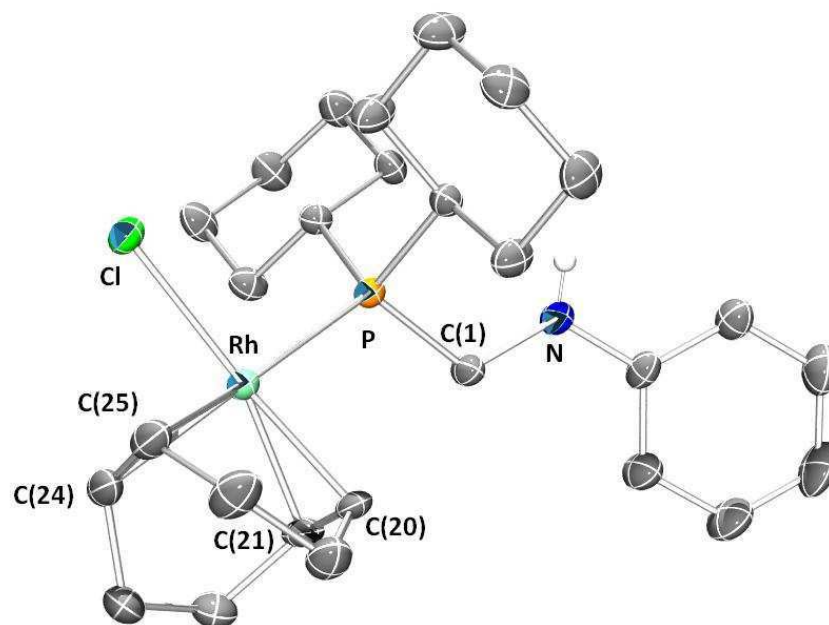


Figure 2 : Vue ORTEP de **10**. Ellipsoïdes thermiques dessinés à une probabilité de 50%. Les atomes d'hydrogène ont été omis pour plus de clarté (excepté pour NH). Distances (Å) et angles (°) sélectionnés : P(1)-Rh(1) = 2.3145(6) ; Rh(1)-Cl = 2.3878(6) ; Rh(1)-C(20) = 2.129(2) ; Rh(1)-C(21) = 2.113(2) ; Rh(1)-C(24) = 2.240(2) ; Rh(1)-C(25) = 2.207(3) ; P(1)-C(1) = 1.845(2) ; N(1)-C(1) = 1.444(3) ; N(1)-C(1)-P(1) = 116.6(2), P(1)-Rh-Cl = 89.88(2), C(1)-P(1)-Rh = 115.91(8).

Par ailleurs, l'addition d'un équivalent d'eau distillé à une solution du complexe **9** a conduit également au complexe **10** dont la formation se traduit en $\text{RMN}^{31}\text{P}\{\text{H}\}$ par un fort déblindage de plus de 80 ppm. L'analyse par diffraction aux rayons X d'un monocristal obtenu lors de cette réaction montre la présence du ligand et du chlore coordonné au rhodium. Ce qui suggère une structure pour le complexe **9** où le sel LiCl reste dans la sphère de coordination du rhodium (*Schéma 18*). Cependant, une structure dimérique ou oligomérique peut être également envisagée.

Le retrait du chlore du complexe **10** a ensuite été mené (*Schéma 19*). La première tentative a été réalisée avec du tétrafluoroborate d'argent AgBF_4 . Le spectre $\text{RMN}^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ du milieu réactionnel a montré la présence d'un doublet à $\delta(\text{CD}_2\text{Cl}_2) = -29.8 \text{ ppm}$ ($^3J_{\text{P-Rh}} = 124.5 \text{ Hz}$) correspondant au complexe **11-BF₄** attendu qui est accompagné d'un faible signal (doublet de doublet) à $\delta(\text{CD}_2\text{Cl}_2) = +22.3 \text{ ppm}$ qui correspond sans doute au complexe d'argent ($^1J_{\text{P-Ag}} = 510.0 \text{ Hz}$). Le signal des phosphines est complexe du fait de la présence des isotopes de l'argent (^{107}Ag et ^{109}Ag). Les changements des conditions expérimentales (temps de réaction, température) ont été entrepris pour éviter la formation de ce sous produit mais celui-ci est toujours observé et il a été impossible de le séparer du complexe cationique. Finalement, le retrait du chlore a été mené à bien par addition d'un équivalent de NaBarF_4 (BarF_4 : tétrakis[3,5-bis(trifluorométhyl)phényl]borate) à une solution du complexe **10** dans le dichlorométhane à température ambiante.

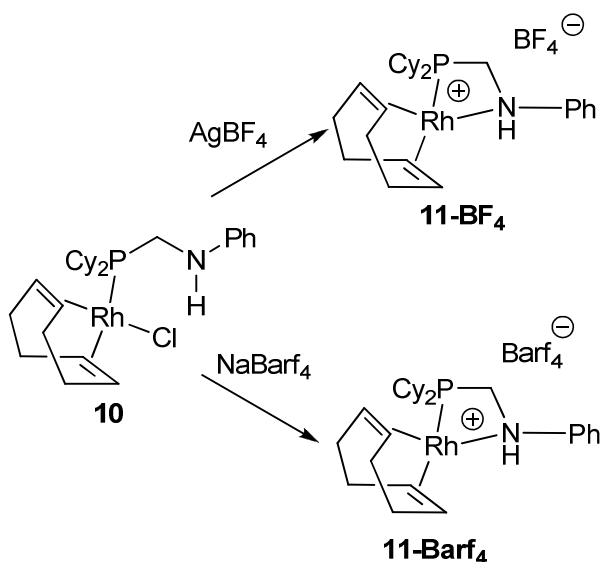


Schéma 19: Déchloration du complexe 9

Le complexe **11-Barf₄** a été isolé sous forme d'un solide orange avec un rendement de 84% après retrait des sels NaCl , évaporation du dichlorométhane et précipitation dans l'hexane. Il a été caractérisé par RMN multinoyaux et analyse élémentaire. Malgré plusieurs tentatives de cristallisation de ce complexe par diffusion lente de différents systèmes de solvants, aucun monocristal de **11-Barf₄** n'a été obtenu du fait de sa trop grande solubilité. Cependant, des monocristaux ont été obtenus par diffusion d'hexane dans une solution du complexe **11-BF₄** non purifié dans le dichlorométhane. Une vue de cette structure RX et les principaux paramètres métriques sont présentés ci-dessous (*Figure 3*). Le complexe **11-BF₄** adopte une géométrie plan carré où les quatre sites de coordination sont occupés par la phosphine,

l'amine et les deux doubles liaisons du cyclooctadiène. Contrairement au complexe **10**, le complexe **11** est monocationique. La coordination de la fonction amine induit une élancement de la liaison C1-N1 (1.444 Å dans le complexe **10** contre 1.516 Å pour le complexe **11-BF₄**). La formation du cycle à 4 diminue significativement les angles P1-C1-N1 et C1-P1-Rh1 : en effet ils sont de 101.2° et de 86.9° respectivement pour le complexe **11-BF₄** tandis qu'ils étaient de 116.6° et de 115.9° dans le complexe **10**. L'influence *trans* de la phosphine est aussi observé ; la longueur de la double liaison du cyclooctadiène en *trans* de P est légèrement plus courte que celle en *trans* de N (1.359 Å versus 1.387 Å).

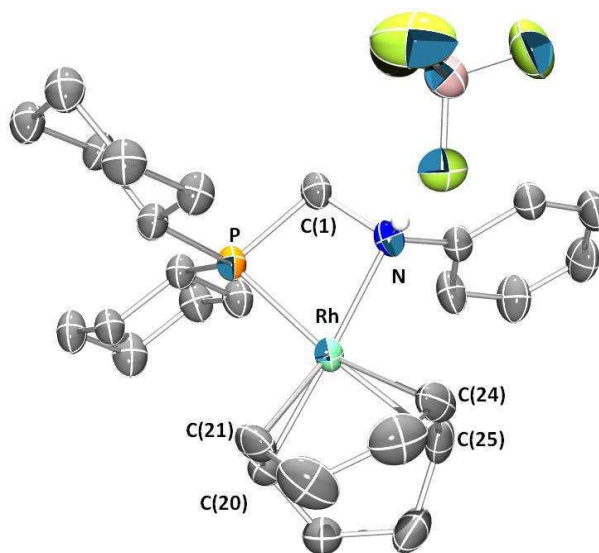


Figure 3: Vue ORTEP de **11-BF₄**. Ellipsoïdes thermiques dessinés à une probabilité de 50%. Les atomes d'hydrogène ont été omis pour plus de clarté (excepté pour NH). Distances (Å) et angles (°) sélectionnés : P(1)-Rh= 2.290(1); N(1)-Rh= 2.161(3); Rh(1)-C(20) = 2.119(3); Rh(1)-C(21) = 2.126(3); Rh(1)-C(24) = 2.219(3); Rh(1)-C(25) = 2.230(4); P(1)-C(1) = 1.840(3); N(1)-C(1) = 1.516(4); N(1)-C(1)-P(1) = 101.1(2), P(1)-Rh(1)-N(1)=71.41(8), C(1)-P(1)-Rh(1) = 86.9(1); C(1)-N(1)-Rh(1)=100.6(2).

D. Conclusions

Ainsi, il a été synthétisé différents ligands phosphine-amines et thiophosphorane-amines dont la lithiation s'est avérée délicate. En effet, la plupart des amidures se dissocient en phosphide lithium ou thiophosphinite lithium et l'imine correspondants. Cette dissociation a été mise en évidence par piégeage des anions formés par l'iodométhane. Une étude DFT concernant la stabilité de ces anions a mis en évidence un schéma de substitution pour lequel l'amidure devait être stable. En parfait accord avec les calculs, la phosphine-amido $[\text{Cy}_2\text{PCH}_2\text{NPhLi}]$ a été isolé et entièrement caractérisé notamment par diffraction des RX qui a montré une structure dimérique. L'étude de coordination de ce lithien et de sa version NH au rhodium(I) a été menée. Pour le complexe portant la phosphine-amido $[\text{Cy}_2\text{PCH}_2\text{NPhLi}]$ comme ligand, les observations expérimentales laissent suggérer la formation d'un complexe où le sel LiCl reste dans la sphère de coordination du métal. En parallèle, le retrait du chlore du complexe obtenu après coordination du ligand $[\text{Cy}_2\text{PCH}_2\text{NPh}]$ au Rh(I) a mené au complexe cationique $[(\text{P}, \text{NH})\text{Rh}(\text{COD})]^+$.

Par la suite, nous avons voulu développé des ligands de formule générale $(\text{R}_2\text{PCH}_2)_2\text{NH}$ avec R = alkyle ainsi que leurs versions amidures. Mais la synthèse s'est avérée extrêmement difficile. En effet, en gardant la même stratégie de synthèse mettant en jeu l'hydroxyméthyldiphosphine $\text{R}_2\text{PCH}_2\text{OH}$ de départ et l'ammoniaque, quels que soient les conditions expérimentales, le produit correspondant à la triple addition $(\text{R}_2\text{PCH}_2)_3\text{N}$ a été isolé. En substituant l'ammoniaque par le $\text{HN}(\text{TMS})_2$ ou par $\text{N}(\text{TMS})_3$ le constat a été le même. Le produit $(\text{R}_2\text{PCH}_2)_2\text{NH}$ n'a jamais pu être isolé.

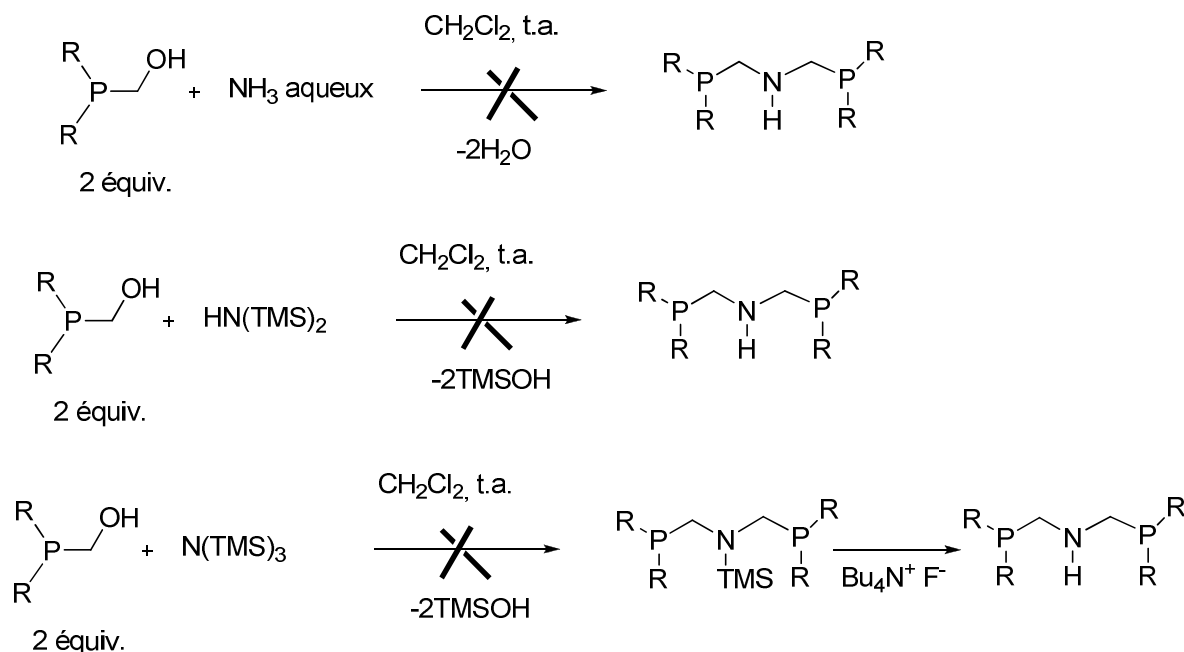


Schéma 20 : Tentatives de synthèse de $(\text{R}_2\text{PCH}_2)_2\text{NH}$

Il a aussi été envisagé d'utiliser des groupes protecteurs de l'amine tels que N-benzyloxycarbonyl (Cbz) et le benzyle (Bn). Dans le cas du PCNCP protégé par un benzyle, la déprotection par hydrogénation sur palladium sur charbon n'a pas menée au produit désiré (la produit de départ est isolé tel quel). Pour le benzyloxycarbonyl, la réaction avec l'hydroxyméthyldiphosphine n'a pas conduit au ligand PCNCP correspondant. Ce constat peut s'expliquer par la moins bonne nucléophilie de l'amine engagée.

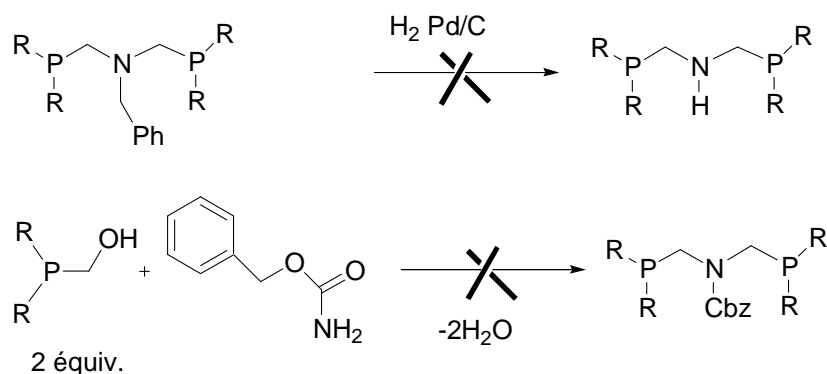


Schéma 21 : Stratégie des groupes protecteurs

A partir du dianion, les tentatives de synthèse de ligands plus sophistiqués portant des hétéroatomes (Si, B...) ont pour l'instant échouées. Le travail en ce domaine gagnerait à être poursuivi.

E. Bibliographie

1. M. D. Fryzuck, J. B. Love, S. J. Rettig, V. G. Young, *Science* **1997**, 275, 1445
2. a) M. D. Fryzuck, T. S. Haddad, S. J. Rettig, *Organometallics* **1991**, 10, 2026 b) M. D. Fryzuck, S. A. Johnson, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, 120, 11024 c) M. D. Fryzuck, J. B. Love, S. J. Rettig, *Chem. Comm.* **1996**, 2783 d) M. D. Fryzuck, M. P. Shaver, B. O. Patrick, *Inorg. Chim. Acta.* **2003**, 350, 293 e) M. D. Fryzuck, *Acc. Chem. Res.* **2009**, 42, 127 f) M. P. Shaver, M. D. Fryzuck, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, 127, 501
3. a) M. D. Fryzuck, S. J. Rettig, A. Westerhaus, H. D. Williams, *Inorg. Chem.* **1985**, 24, 4316 b) M. D. Fryzuck, T. S. Haddad, S. J. Rettig, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, 112, 8185 c) M. D. Fryzuck, T. S. Haddad, S. J. Rettig, *Organometallics* **1989**, 8, 1723
4. a) M. D. Fryzuck, B. A. MacKay, S. A. Johnson, B. O. Patrick, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, 41, 3709 b) M. D. Fryzuck, M. P. Shaver, B. O. Patrick, *Inorg. Chim. Acta* **2003**, 350, 293
5. M. D. Fryzuck, D. B. Leznoff, R. C. Thompson, S. J. Rettig, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, 120, 10126
6. a) M. D. Fryzuck, G. R. Giesbrecht, S. J. Rettig, G. P. A. Yap, *J. Organomet. Chem.* **1999**, 591, 63 b) M. D. Fryzuck, G. R. Giesbrecht, G. Olovsson, S. J. Rettig, *Organometallics* **1996**, 15, 4832
7. M. D. Fryzuck, C. M. Kozak, M. R. Bowdridge, W. C. Jin, D. Tung, B. O. Patrick, S. J. Rettig, *Organometallics* **2001**, 20, 3752
8. a) M. P. Shaver, M. D. Fryzuck, *Adv. Synth. Catal.* **2003**, 345, 1061 b) B. A. MacKay, M. D. Fryzuck, *Chem. Rev.* **2004**, 104, 385
9. a) M. J. Ingleson, M. Pink, J. C. Huffman, H. Fan, K. G. Caulton, *Organometallics*, **2006**, 25, 1112 b) A. N. Walstrom, B. C. Fullmer, H. Fan, M. Pink, D. T. Buschhorn, *Inorg. Chem.* **2008**, 47, 9002 c) J-H. Lee, M. Pink, K. G. Caulton, *Organometallics* **2006**, 25, 802 d) A. Walstrom, M. Pink, K. G. Caulton, *Inorg. Chem.* **2006**, 45, 5617
10. a) A.Y. Verat, M. Pink, H. Fan, B. C. Fullmer, J. Telser, K. G. Caulton, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2008**, 4704 b) A.Y. Verat, H. Fan, M. Pink, Y. S. Chen, K. G. Caulton, *Chem. Eur. J.* **2008**, 14, 7680 c) M. J. Ingleson, M. Pink, K. G. Caulton, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, 128, 4248 d) N. P. Tsvetkov, M. F. Laird, H. Fan, M. Pink, K. G. Caulton, *Chem. Comm.* **2009**, 4578 e) M. J. Ingleson, M. Pink, H. Fan, K. G. Caulton, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, 130, 4262
11. H. Fan, B. C. Fullmer, M. Pink, K. G. Caulton, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, 47, 9112
12. O. V. Ozerov, H. F. Ferard, L. A. Watson, J. C. Huffman, K. G. Caulton, *Inorg. Chem.* **2002**, 41, 5615
13. R. R. Schrock, *Acc. Chem. Rev.* **1999**, 30, 9
14. a) R. Baumann, R. R. Schrock, *J. Organomet. Chem.* **1998**, 557, 69 b) R. R. Schrock, R. Baumann, S. M. Reid, J. T. Goodman, R. Stumpf, W. M. Davis, *Organometallics* **1999**, 18, 3649
15. R. R. Schrock, S. W. Seidel, Y. Schrodi, W. M. Davis, *Organometallics* **1999**, 18, 428
16. A. A. Danopoulos, A. R. Wills, P. G. Edwards *Polyhedron* **1990**, 9, 2413
17. a) P. G. Edwards, R. G. Jaouhari, *Polyhedron* **1989**, 8, 25 b) M. M. Taqui Khan, E. Rama Rao, *Polyhedron* **1987**, 6, 1727 c) B. D. Steffey, A. Miedaner, M. L.

- Maciejewski-Farmer, P. R. Bernatis, A. M. Herring, V. S. Allured, V. Carperos, D. L. Dubois, *Organometallics* **1994**, 13, 4844
18. A. R. H. Al-Soudani, P. G. Edwards, M. B. Hursthouse, K. M. A. Malik, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1995**, 355
19. H. Han, M. Elsmaili, S. A. Johnson, *Inorg. Chem.* **2006**, 45, 7435
20. A. L. Kheen, M. Doster, H. Han, S. A. Johnson, *Chem. Comm.* **2006**, 1221
21. H. Han, S. A. Johnson, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2008**, 471
22. J. A. Hatnean, R. Raturi, J. Lefebvre, D. B. Leznoff, G. Lawes, S. A. Johnson, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, 128, 14992
23. a) J. Storch, J. Cermak, M. Posta, J. Sykora, I. Cisarova, *J. Organomet. Chem.* **2008**, 693, 3029 b) J. Storch, J. Cermak, P. Vojtisek, I. Cisarova, *Inorg. Chim. Acta* **2004**, 357, 4165
24. M. Posta, J. Cermak, J. Sykora, P. Vojtisek, I. Cisarova, R. Fajgar, *J. Organomet. Chem.* **2008**, 693, 1997
25. J. Vcelak, J. Storch, M. Czakoova, J. Cermak, *J. Mol. Cat. A: Chem.* **2004**, 222, 121
26. a) L. C. Liang, W. Y. Lee, C. H. Hung, *Inorg. Chem.* **2003**, 42, 5471 b) L. C. Liang, M. H. Huang, C. H. Hung, *Inorg. Chem.* **2004**, 43, 2166
27. P. S. Chien, L. C. Liang, *Inorg. Chem.* **2005**, 44, 5147
28. a) L. L. Liang, P.S. Chien, M. H. Huang, *Organometallics* **2005**, 3, 353 b) H. Y. Wang, G. X. Jin, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2005**, 9, 1665
29. A. J. M. Miller, J. L. Dempsey, J. C. Peters, *Inorg. Chem.* **2007**, 46, 7244
30. S. Li, W. Miao, T. Tang, D. Ciu, X. Chen, X. Jing, *J. Organomet. Chem.* **2007**, 692, 4943
31. L. C. Liang, J. M. Lin, C. H. Hung, *Organometallics* **2003**, 22, 3007
32. S. B. Harkins, J. C. Peters, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, 127, 2030
33. a) L. Fan, B. M. Foxman, O. V. Ozerov, *Organometallics* **2004**, 23, 326 b) L. Fan, L. Lang, C. Y. Guo, B. M. Foxman, *Organometallics* **2004**, 23, 4778 c) C. M. Fafard, D. Adhikari, B. M. Foxman, D. J. Mindiola, O. V. Ozerov, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, 129, 10318 d) O. V. Ozerov, C. Y. Guo, L. Fan, B. M. Foxman, *Organometallics*, **2004**, 23, 5573 e) L. C. Liang, J. M. Lin, C. H. Hung, *Organometallics* **2004**, 23, 3538 f) L. Fan, O. V. Ozerov, *Chem. Comm.* **2005**, 4450 g) M. H. Huang, L. C. Liang, *Organometallics* **2004**, 23, 2813
34. O. V. Ozerov, C. Y. Guo, V. A. Papkov, B. M. Foxman, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, 126, 4792
35. R. Celenligil-Cetin, L. A. Watson, C. Y. Guo, B. M. Foxman, O. V. Ozerov, *Organometallics* **2005**, 24, 186
36. a) W. Weng, L. Yang, B. M. Foxman, O. V. Ozerov, *Organometallics* **2004**, 23, 4700 b) B. C. Bailey, J. C. Huffman, D. J. Mindiola, W. Weng, O. V. Ozerov, *Organometallics* **2005**, 24, 1390 c) D. J. Mindiola, *Acc. Chem. Res.* **2006**, 39, 813 d) B. C. Bailey, H. Fan, J. C. Huffman, M.H. Baik, D. J. Mindiola, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, 129, 8781
37. a) B. F. Wicker, J. Scott, J. G. Andino, W. Gao, H. Park, M. Pink, D. J. Mindiola, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, 132, 3691 b) J. Scott, H. Fan, B. F. Wicker, A. R. Fout, M. H. Baik, D. J. Mindiola, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, 130, 14438 c) J. Scott, F. Basuli, A. R. Fout, J. C. Huffman, D. J. Mindiola, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, 47, 8502
38. T. Cantat, B. L. Scott, D. E. Morris, J. L. Kiplinger, *Inorg. Chem.* **2009**, 48, 2114
39. W. Weng, C. Y. Guo, C. Moura, L. Yang, B. M. Foxman, O. V. Ozerov, *Organometallics* **2005**, 24, 3487

40. W. Weng, C. Y. Guo, R. Celenligil-Cetin, B. M. Foxman, O. V. Ozerov *Chem. Comm.* **2006**, 197
41. E. R. MacLachlan, M. D. Fryzuk, *Organometallics* **2005**, 24, 1112
42. L. C. Liang, *Coord. Chem. Rev.* **2006**, 250, 1152
43. W. Y. Lee, L. C. Liang, *Dalton Trans.* **2005**, 1952
44. L. Boubekur, L. Ricard, N. Mezailles, P. Le Floch, *Organometallics* **2005**, 24, 1065
45. L. Boubekur, L. Ricard, N. Mezailles, M. Demange, A. Auffrant, P. Le Floch, *Organometallics* **2006**, 25, 3091
46. A. Buchard, A. Auffrant, C. Klemp, L. Vu-Do, L. Boubekur, X. Le Goff, P. Le Floch, *Chem. Comm.* **2007**, 1502
47. A. Buchard, B. Komly, A. Auffrant, X. Le Goff, P. Le Floch, *Organometallics* **2008**, 27, 4380
48. A. Buchard, H. Heuclin, A. Auffrant, X. Le Goff, P. Le Floch, *Dalton Trans* **2009**, 1659
49. a) V. Cadierno, J. Diez, S. E. Garci-Garrido, S. Garcia-Granda, J. Gimeno, *Dalton Trans.* **2002**, 1465 b) V. Cadierno, P. Crochet, J. Garcia-Alvarez, S. E. Garci-Garrido, J. Gimeno, *J. Organomet. Chem.* **2002**, 663, 32
50. a) K. V. Katti, R. J. Batchelor, F. W. B. Einstein, R. G. Cavell, **1990**, 29, 808 b) R. G. Cavell, B. Creed, L. Gelmini, D. J. Law, R. McDonald, A. R. Sanger, A. Somogyvari, *Inorg. Chem.* **1998**, 37, 757
51. M. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, J. A. Montgomery, Jr, T. Vreven, K. N. Kudin, J. C. Burant, J. M. Millam, S. S. Iyengar, J. Tomasi, V. Barone, B. Mennucci, M. Cossi, G. Scalmani, N. Rega, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, M. Klene, X. Li, J. E. Knox, H. P. Hratchian, J. B. Cross, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R. E. Stratmann, O. Yazyev, A. J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J. W. Ochterski, P. Y. Ayala, K. Morokuma, G. A. Voth, P. Salvador, J. J. Dannenberg, V. G. Zakrzewski, S. Dapprich, A. D. Daniels, M. C. Strain, O. Farkas, D. K. Malick, A. D. Rabuck, K. Raghavachari, J. B. Foresman, J. V. Ortiz, Q. Cui, A. G. Baboul, S. Clifford, J. Cioslowski, B. B. Stefanov, G. Liu, A. Liashenko, P. Piskorz, I. Komaromi, R. L. Martin, D. J. Fox, T. Keith, M. A. Al-Laham, C. Y. Peng, A. Nanayakkara, M. Challacombe, P. M. W. Gill, B. Johnson, W. Chen, M. W. Wong, C. Gonzalez, J. A. Pople, *Gaussian 03, Revision B.05*, Gaussian, Inc., Pittsburgh PA, **2003**.
52. J. Andrieu, J. Dietz, R. Poli, P. Richard, *New J. Chem.* **1999**, 23, 581

CHAPITRE III :
Ligand tétradente phosphine-alcène :
Synthèse et coordination

A.Introduction

Les composés comportant à la fois des groupements phosphines et des alcènes sont depuis de nombreuses années utilisés comme ligands en chimie de coordination étant donné leur propriété à stabiliser différents métaux de transition. La combinaison des deux sites de coordination (phosphine et alcène) fait d'eux des ligands potentiellement monodente, bidentes voire polydentes du fait de leur caractère hémilabile. Tandis que la phosphine coordine fortement le centre métallique, l'alcène est moins fermement lié à celui-ci et peut donc se dissocier. Cette dernière propriété favorise l'approche des substrats lors de cycles catalytiques.

Des ligands alcénylphosphines acycliques étant donné leur accessibilité aisée sont évidemment les ligands phosphine-alcène les plus utilisés. Ainsi, des ligands mono-, bi-, et trialcénylphosphines ont été synthétisés (*Schéma 1*). Les équipes d'Hartwell et de Dobson sont les premiers à avoir synthétisé et étudié la chimie de coordination des ligands **A₃**, **A₃'** et **A₃''**.¹ Suivant la valeur de n, ces ligands phosphine-alcène se comportent soit comme un ligand multidente soit comme un ligand monodente (lié au métal uniquement par la phosphine). La fonction alcène reste libre quand le ligand porte des courtes chaînes (n<2). La coordination de ces différents ligands a été menée avec les métaux du groupe VI (molybdène(0) et le tungstène(0)) d'une part^{2b,2} et les métaux du groupe X d'autre part (platine(II) et palladium(II)).³ Il a été observé dans l'étude de réactivité des complexes isolés, une réactivité des doubles liaisons au sein de la sphère de coordination : attaque nucléophile d'un groupe méthoxy⁴ et hydrogénation de la double liaison en présence de dihydrogène (H₂).⁵ Les complexes obtenus par coordination aux métaux du groupe IX (l'iridium et le rhodium)⁶ ont une structure bipyramide à base trigonale.⁷ Tout comme pour les complexes du

¹ a) P. W. Clark, J. L. S. Curtis, P. E. Garrou, G. E. Hartwell, *Can. J. Chem.* **1974**, 52, 1714 b) P. E. Garrou, G. E. Hartwell, *J. Organomet. Chem.* **1973**, 55, 331 c) P. H. Werner, C. B. Dobson, G. R. Dobson, *J. Organomet. Chem.* **1986**, 311, C47-C50 d) R. N. Haszeldine, R. J. Lunt, R. V. Parish, *J. Chem. Soc. A* **1971**, 2705

² a) I. H. Wang, P. H. Werner, C. B. Dobson, G. R. Dobson, *Inorg. Chim. Acta* **1991**, 183, 31 b) S.L. Zhang, I. H. Wang, P. H. Werner, C. B. Dobson, G. R. Dobson, *Inorg. Chem.* **1992**, 31, 3182 c) H. H. Awad, G. R. Dobson, R. Vaneldik, *J. Chem. Soc., Chem. Comm.* **1987**, 1839

³ a) P. E. Garrou, G. E. Hartwell, *J. Organomet. Chem.* **1974**, 71, 443 b) M. B. Hursthouse, K. M. A. Malik, F. A. Hart, D. W. Owen *Polyhedron*, **1996**, 15, 23

⁴ W. Hewertson, I. C. Taylor, *J. Chem. Soc. D* **1970**, 428

⁵ S. Tsutsuminai, N. Komine, M. Hirano, S. Komiya, *Organometallics* **2004**, 23, 44

⁶ a) G. E. Hartwell, P. W. Clark, *J. Chem. Soc. D* **1970**, 1115 b) P. W. Clark, G. E. Hartwell *Inorg. Chem.* **1970**, 9, 1948 c) P. W. Clark, G. E. Hartwell, *J. Organomet. Chem.* **1975**, 97, 117 d) P. W. Clark, G. E. Hartwell, *J. Organomet. Chem.* **1977**, 139, 385

⁷ a) P. W. Clark, G. E. Hartwell, *J. Organomet. Chem.* **1975**, 102, 387 b) P. E. Garrou, J. L. S. Curtis, G. E. Hartwell, *Inorg. Chem.* **1976**, 15, 3094 c) R. R. Ryan, R. Schaeffer, P. Clark, G. Hartwell, *Inorg. Chem.* **1975**, 14, 3039 d) M. O. Visscher, J. C. Huffmann, W. E. Streib, *Inorg. Chem.* **1974**, 13, 792 e) P. W. Clark, A. J. Jones, *J. Organomet. Chem.* **1976**, 122, C41-C48

platine et du palladium, l'isomérisation de la double liaison^{8a} dans la sphère de coordination a été observée ainsi que l'hydrogénation en présence d'H₂.⁸ Le ligand **A₃** a aussi été étudié par Dickson et son équipe.⁹ Des complexes hétérobimétallique rhodium/métaux du groupe VI (Mo, W, Cr) ont été alors synthétisés et ont été valorisés en hydroformylation (formation d'aldéhyde linéaire et branché fonctionnalisé en position terminale par une phosphine utilisé en quantité stœchiométrique).

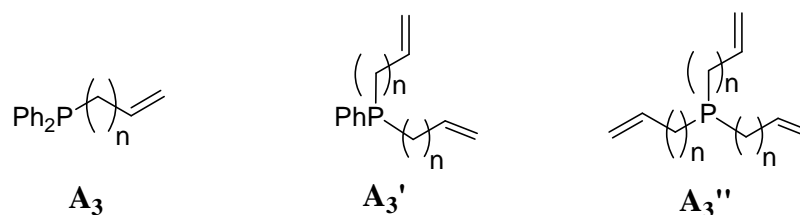


Schéma 1: Ligands alcénylphosphines acycliques

L'équipe de Nyholm a été la première à développer un ligand mixte phosphine-alcène à squelette rigide phényle tel que le ligand **B₃** (Schéma 2). Ils ont étudié sa coordination au platine d'une part et aux métaux du groupe VI d'autre part.¹⁰ Pour le complexe du tungstène de **B₃** (l'*ortho*-allylphényldiphénylphosphine), une isomérisation de la double liaison a sein de la sphère de coordination a été observée, conduisant à des complexes du ligand **B₃'** *ortho*-propénylphényldiphénylphosphine. Ainsi, l'équipe de Dobson a isolé des complexes du tungstène comportant le ligand **B₃'**.¹¹

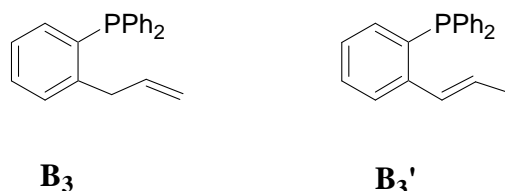


Schéma 2: Ligands alcénylphosphines cycliques : l'*o*-allylphényldiphénylphosphine et l'*o*-propénylphényldiphénylphosphine

D'autres équipes ont étudié la coordination de ce ligand. Ainsi, les complexes des métaux du groupe V (vanadium),¹² du groupe IX (rhodium(I) et iridium(I)), du groupe X (platine(I) et le

⁸ P. W. Clark, G. E. Hartwell, *J. Organomet. Chem.* **1975**, 96, 451

⁹ K. J. Coutinho; R. S. Dickson, G. D. Fallon; W. R. Jackson, T. De Simone, B. W. Skelton, A. H. White, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1997**, 3193

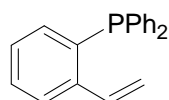
¹⁰ a) M. A. Bennett, R. S. Nyholm, J. Lewis, H. W. Kouwen-Hoven, *J. Chem. Soc.* **1964**, 4570 b) L. V. Interrante, M. A. Bennett, R. S. Nyholm, *Inorg. Chem.* **1966**, 5, 2212 c) M. A. Bennett, R. S. Nyholm, J. D. Saxby, *J. Organomet. Chem.* **1967**, 10, 301

¹¹ I.H. Wang, G. R. Dobson, *J. Organomet. Chem.* **1988**, 356, 77

¹² L. V. Interrante, G. V. Nelson, *J. Organomet. Chem.* **1970**, 25, 153

palladium(I)¹³ et du groupe XI (le cuivre(I) et l'argent(I)¹⁴) ont été synthétisés et dans tous les cas la coordination de la double liaison est observée. Dans le cas des complexes du rhodium(I) et de l'iridium(I), l'isomérisation de la double liaison a été aussi observée.¹⁵

Un ligand analogue à **B₃**, **C₃** l'*ortho*-vinylphényldiphénylphosphine a été développé en parallèle par Nelson et Interrante (*Schéma 3*) et coordonné aux métaux du groupe VII tel que le manganèse(I) et le rhénium(I).¹⁶



C₃

Schéma 3 : Ligand alcénylphosphine cyclique : l'*o*-vinylphényldiphénylphosphine

Bennett et son équipe ont aussi exploré la chimie de coordination de **C₃** aux métaux du groupe VIII tel que le fer(0) et le ruthénium(0)¹⁷ puis au rhodium(I)¹⁸. La coordination bidente (phosphine-alcène) du ligand a été observée dans tous les complexes. L'étude de réactivité des complexes de rhodium isolés vis-à-vis d'HCl¹⁹ a été menée et l'hydrogénation de la double liaison via un transfert d'hydrogène du méthanol a eu lieu en présence de Na₂CO₃.²⁰ Des transformations inattendues de la double liaison au sein de la sphère de coordination ont également été mises en évidence. Ainsi, la dimérisation de la double liaison mène à un ligand tridentate (diphosphine alcène).²¹

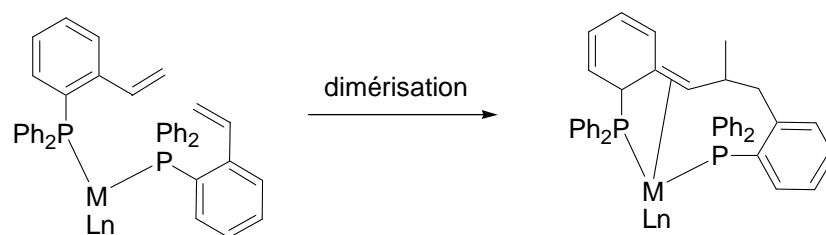


Schéma 4 : Dimérisation au sein de la sphère de coordination

¹³ a) M. A. Bennett, W. R. Kneen, R. S. Nyholm, *Inorg. Chem.*, **1968**, 7, 556 b) M. A. Bennett, R. Bramley, I. B. Tomkins, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1973**, 166 c) M. A. Bennett, H. K. Chee, J. C. Jeffery, G. B. Robertson, *Inorg. Chem.* **1979**, 18, 1071

¹⁴ M. A. Bennett, W. R. Kneen, R. S. Nyholm, *Inorg. Chem.*, **1968**, 7, 552

¹⁵ M. A. Bennett, E. J. Hann, R. N. Johnson, *J. Organomet. Chem.* **1977**, 124, 189

¹⁶ L. V. Interrante, G. V. Nelson, *Inorg. Chem.* **1968**, 7, 2059

¹⁷ M. A. Bennett, G. B. Robertson, I. B. Tomkins, P. O. Whimp, *J. Chem. Soc. D* **1971**, 341

¹⁸ M. A. Bennett, E. J. Hann, *J. Organomet. Chem.* **1971**, 29, C15-C16

¹⁹ M. A. Bennett, S. J. Gruber, E. J. Hann, R. S. Nyholm, *J. Organomet. Chem.* **1971**, 29, C12-C14

²⁰ M. A. Bennett, L. L. Welling, *Polyhedron*, **1989**, 8, 2193

²¹ M. A. Bennett, R. N. Johnson, I. B. Tomkins, *J. Organomet. Chem.* **1973**, 54, C48-C50

Des réactions d'addition (par exemple hydrogénation) et d'isomérisation ont également été décrites par Brookes dans ces études de réactivité des complexes du rhodium(I) du ligand C_3 .²² D'autre part, Robertson et Whimp mentionne une hydroméallation de la double liaison (formation d'une liaison M-C)²³.

Dans les années 70, Nyholm et son équipe ont développé un ligand plus encombré basé sur le même squelette *ortho*-alcénylphosphine. Le ligand tri(*ortho*-vinylphényl)phosphine **D₃** (Schéma 5) a été coordonné au rhodium (I).²⁴ La structure aux rayons X du complexe montre une géométrie bipyramide à base trigonale tout comme pour le complexe du rhodium(I) du ligand **A₃'**.²⁵ Cependant, tandis que le phosphore occupe la position apicale et les doubles liaisons les positions équatoriales dans la phase solide, les spectres RMN de ces complexes révèlent que la coordination des doubles liaisons fluctue en phase liquide.

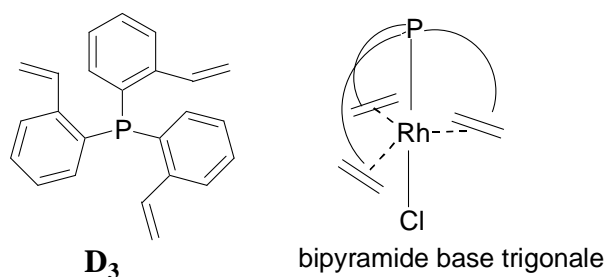


Schéma 5: Ligand alcénylphosphine cyclique : le tri(*o*-vinylphényl)phosphine

Par la suite des ligands alcénylphosphine comportant en plus des hétéroatomes ont été mis au point. Les dérivés du difurylphosphine **E₃** (Schéma 6) ont été synthétisés et coordonnés au tungstène d'une part. D'autre part, ils ont été utilisés dans la réaction d'homologation du méthanol catalysé par le cobalt(II). Des conversions de plus de 70% ont été observées et la sélectivité envers l'éthanol a atteint plus de 50%.²⁶

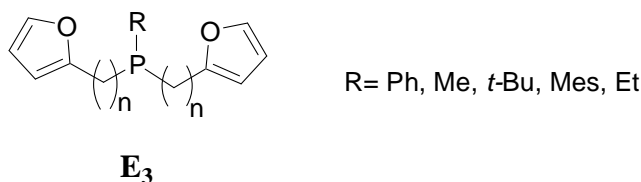


Schéma 6: Ligand alcénylphosphine : difurylphosphine

²² a) P. R. Brookes, *J. Organomet. Chem.* **1972**, 42, 459 b) P. R. Brookes, *J. Organomet. Chem.* **1972**, 43, 415

²³ G. B. Robertson, P. O. Whimp, *J. Organomet. Chem.* **1973**, 49, C27-C29

²⁴ D. I. Hall, R. Nyholm, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1972**, 804

²⁵ a) D. I. Hall, R. S. Nyholm, *J. Chem. Soc. D* **1970**, 488 b) C. Nave, M. R. Truter, *J. Chem. Soc. D* **1971**, 1253 c) C. Nave, M. R. Truter, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1973**, 2002

²⁶ E. Lindler, C. Scheytt, P. Wegner, *J. Organomet. Chem.* **1986**, 308, 311

Les ligands mixtes diphenylphosphines acrylates **F₃** développés par l'équipe de Cole-Hamilton (*Schéma 7*) peuvent se coordiner via la double liaison de la fonction acrylique comme dans le cas du rhodium(I)²⁷ soit par l'oxygène du groupe carbonyle (observé dans le cas du ruthénium(II)).²⁸ Dans les complexes de Rh(I), il a été montré que le ligand est labile, à l'échelle de temps de la RMN.²⁹ Par ailleurs, ces ligands **F₃** se sont avérés être actifs en catalyse d'hydrogénation d'acides acryliques catalysé par le Rh(I) en présence d'une base (KOH ou Et₃N). Il est observé l'hydrogénation de la double liaison du ligand qui libère ainsi un site de coordination pour laisser place au substrat.³⁰

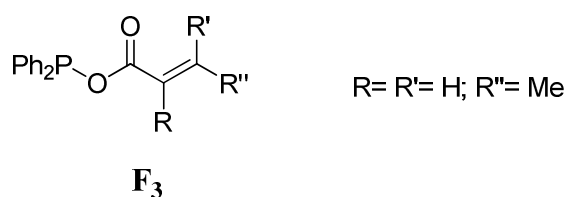


Schéma 7: Ligand alcénylphosphine : diphenylphosphines anhydrides - acryliques acides

Concernant les ligands alcényl-phosphine comportant un groupement azote, l'équipe de Woollins a récemment synthétisé les ligands **G₃**, **G₃'** et **G₃''** à partir de chlorodiphenylphosphine et de l'allylamine correspondante.

La version diphosphineallylamine **G₃''** a aussi été préparée. Leur coordination au tungstène(0), au ruthénium(II), au rhodium(I) et au platine(II) a été étudiée.^{31,32} Dans le cas des complexes à ligands **G₃** et **G₃'**, les doubles liaisons interviennent dans la coordination, tandis que dans le cas des complexes à ligand **G₃''**, le ligand se lie via les deux phosphores uniquement.

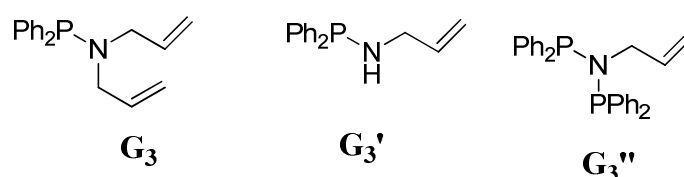


Schéma 8: Ligand alcénylphosphine : ligand phosphine allylamine

²⁷ a) A. F. Borowski, A. Iraqi, D. C. Cupertino, D. J. Ivryne, D. J. Cole-Hamilton, M. H. Harmon, M. B. Hursthouse, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1990**, 29 b) D. J. Ivryne, C. Glidewell, D. J. Cole-Hamilton, J. C. Barnes, A. Howie, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1991**, 1765 c) D. C. Cupertino, M. M. Harding, D. J. Cole-Hamilton, *J. Organomet. Chem.* **1985**, 294, C29-C32 d) D. C. Cupertino, D. J. Cole-Hamilton, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1985**, 443

²⁸ D. J. Ivryne, S. A. Preston, D. J. Cole-Hamilton, J. C. Barnes, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1991**, 2413

²⁹ a) D. J. Ivryne, A. F. Borowski, D. J. Cole-Hamilton, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1990**, 3549 b) D. J. Ivryne, D. J. Cole-Hamilton, J. C. Barnes, P. K. Hodgson *Polyhedron*, **1989**, 8, 1575

³⁰ a) S. A. Preston, D. C. Cupertino, P. Palma-Ramirez, D. J. Cole-Hamilton, *J. Chem. Soc., Chem. Comm.* **1986**, 977 b) A. Iraqi, N. R. FairFax, S. A. Preston, D. C. Cupertino, D. J. Ivryne, D. J. Cole-Hamilton, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1991**, 1929

³¹ A. M. Z. Slawin, H. L. Milton, J. Wheatley, J. D. Woollins *Polyhedron*, **2004**, 23, 3125

³² A. M. Z. Slawin, J. Wheatley, J. D. Woollins, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2005**, 713

La phosphine **H₃** tri(cycloheptatriényl)phosphine a été synthétisée en 1994 par Herberhold et son équipe (Schéma 9).³³ A cause de la conformation bateau du cycle à sept chaînons, **H₃** est pré-organisé pour former des complexes de métaux de transition où le phosphore vient se coordonner en position axiale et les doubles liaisons en position équatoriale privilégiant ainsi la géométrie bipyramide à base trigonale. Cependant la rotation autour de la liaison P-C, l'inversion facile de la conformation bateau du cycle cycloheptatriényle et la présence de plusieurs doubles liaisons font d'**H₃** un ligand hémilabile, ce qui complique sa chimie de coordination.

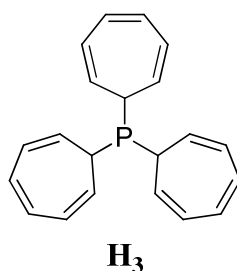


Schéma 8: Ligand alcénylphosphine : le tri(cycloheptatriényl)phosphine

Différents modes de coordination ont été observés suivant la coordination des doubles liaisons ou non. Par exemple, dans le cas des complexes des métaux du groupe X tel que ceux du nickel(II), du palladium(II) et du platine(II) à ligand cyclopentadiényle,³⁴ le ligand **H₃** se coordine en mode bidente par la phosphine et une double liaison. Ce même mode de coordination a été trouvé dans les cas des complexes dichlorures du platine(II) et du palladium(II).³⁵ Mais le retrait d'un chlore conduit aux complexes cationiques correspondants où les trois doubles liaisons sont liées dans une structure bipyramide à base trigonale.³⁶

En ce qui concerne les métaux du groupe VI tel que le chrome(0), le molybdène(0) et le tungstène(0)³⁷ et ceux du groupe VIII (fer(0) et le ruthénium(0))³⁸, différents modes de coordination allant de monodente (où seule la phosphine est coordonnée) à tridente (où la phosphine et deux oléfines sont impliquées) ont été mis en évidence suivant la nature des

³³ M. Herberhold, K. Bauer, W. Milius, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1994**, 620, 2108

³⁴ M. Herberhold, T. Schmalz, W. Milius, B. Wrackmeyer, *Inorg. Chim. Acta* **2002**, 334, 10

³⁵ a) M. Herberhold, T. Schmalz, W. Milius, B. Wrackmeyer, *J. Organomet. Chem.* **2002**, 641, 173 b) M. Herberhold, T. Schmalz, W. Milius, B. Wrackmeyer, *Z. Naturforsch. B. Chem. Sci.* **2002**, 57, 53 c) M. Herberhold, T. Schmalz, W. Milius, B. Wrackmeyer *Inorg. Chim. Acta* **2002**, 352, 51

³⁶ M. Herberhold, T. Schmalz, W. Milius, B. Wrackmeyer, *Z. Naturforsch. B. Chem. Sci.* **2002**, 57, 255

³⁷ M. Herberhold, K. Bauer, W. Milius, *J. Organomet. Chem.* **1997**, 546, 267

³⁸ M. Herberhold, K. Bauer, W. Milius, *J. Organomet. Chem.* **1998**, 563, 227

autres ligands présents dans la sphère de coordination. De même, pour les complexes du manganèse(I) où les modes monodente et bidente ont été observés.³⁹

Dans le cas des complexes $[\text{H}_3\text{RhCl}]$ et $[\text{H}_3\text{IrCl}]$, la phosphine et les trois doubles liaisons sont coordonnées dans une structure bipyramide à base trigonale (les trois doubles liaisons étant dans le plan méridional).⁴⁰ Cependant, dans le cas des dérivés cyclopentadiényles, seules une phosphine et une double liaison sont coordonnées (*Schéma 9*).⁴¹

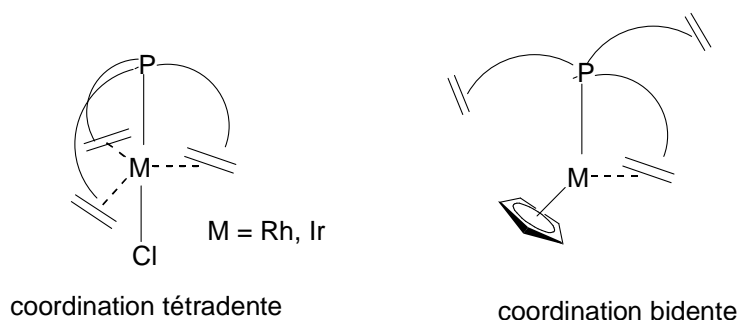


Schéma 9 : Mode de coordination de H_3

Pour les complexes $[\text{H}_3\text{RhCl}]$ et $[\text{H}_3\text{IrCl}]$, le retrait du chlore par $\text{CF}_3\text{SO}_4\text{TMS}$ s'accompagne d'une réaction de Diels Alder entre deux cycloheptatriényles et la formation d'un complexe dimérique.⁴²

Pour les complexes de cuivre(I) et d'argent (I), le ligand H_3 se lie par le phosphore et seule une faible interaction de la double liaison avec le centre métallique est observée.⁴³

En parallèle des travaux de Herberhold, l'équipe de Grützmacher a étudié des ligands basés sur l'entité (5*H*-dibenzo[*a,d*]cyclohepten-5-yl)phosphine aussi appelé **tropp** (dibenzotropropylidénylphosphine) I_3 et I_3' (*Schéma 10*).⁴⁴ Dans ces composés, la structure polycyclique les rend extrêmement rigides et le groupement phosphine se met préférentiellement en position *endo*. La structure concave est ainsi pré organisée pour la coordination aux métaux de transition.

³⁹ a) M. Herberhold, W. Milius, A. Pfeifer, *Z. Naturforsch. B. Chem. Sci* **2003**, 58, 1 b) M. Herberhold, W. Milius, A. Pfeifer *Z. Naturforsch. B. Chem. Sci* **2003**, 58, 11

⁴⁰ M. Herberhold, K. Bauer, W. Milius, *J. Organomet. Chem.* **1995**, 502, C1

⁴¹ M. Herberhold, W. Milius, S. Eibl, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1999**, 625, 341

⁴² M. Herberhold, W. Milius, S. Eibl, *J. Organomet. Chem.* **2001**, 621, 166

⁴³ M. Herberhold, N. Akkus, W. Milius, *Z. Naturforsch. B. Chem. Sci* **2003**, 58, 528

⁴⁴ a) C. Laporte, C. Böhrer, H. Schönberg, H. Grützmacher *J. Organomet. Chem.* **2002**, 641, 227 b) C. Laporte, F. Breher, J. Geier, J. Harmer, A. Schweiger, H. Grützmacher, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, 43, 2567 c) C. Laporte, T. Büttner, H. Rüegger, J. Geier, H. Schönberg, H. Grützmacher, *Inorg. Chim. Acta* **2004**, 357, 1931 d) P. Maire, S. Deblon, F. Breher, J. Geier, C. Böhrer, H. Rüegger, H. Schönberg, H. Grützmacher, *Chem. Eur. J.* **2004**, 10, 4198

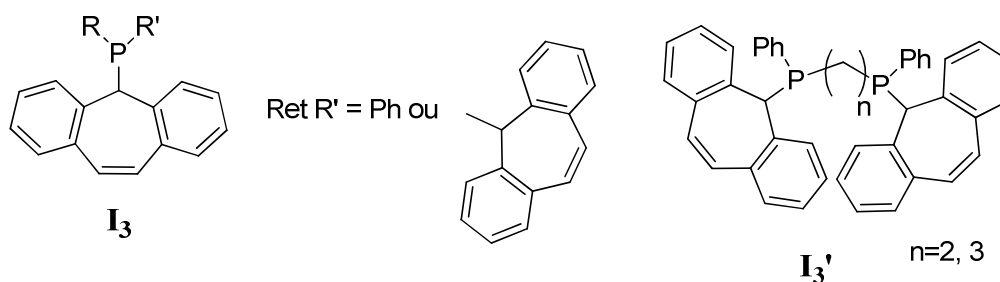


Schéma 10: Ligand alcénylphosphine : ligand à motif trop

En 2002, la coordination au rhodium(I) du ligand **I₃** avec R=R'=Ph et du ligand **I₃'** avec n=2 a été étudiée et les propriétés rédox du complexe ont été décrits.^{44a} En 2004, des ligands comportant un phosphore chiral, dérivés de **I₃'** avec n=3 ont été complexés au rhodium(I). Les deux complexes diastéréomères obtenus ont pu être séparés par microcristallisation et leurs propriétés rédox ont été étudiées en voltamétrie cyclique. Il a été montré que leur potentiel rédox dépendait de la stéréochimie du complexe.^{44b} Les ligands **I₃'** avec n=2 et n=3 ont été aussi coordonnés à l'iridium(I).^{44c}

Des complexes de rhodium (0)⁴⁵ et d'iridium(0)⁴⁶ du ligand **I₃** avec R=R'=Ph ont été également isolés. En effet, le retrait du chlore suivi de la réduction du complexe cationique avec du sodium conduit à des complexes stables. Il est à noter que ces ligands de type tropp sont capables de stabiliser de métaux transition de bas degré d'oxydation étant donné le fort caractère π accepteur des doubles liaisons qui favorise la rétrodonation. Les premiers complexes stables de Rh(0) et Ir(0) paramagnétiques comportant ces ligands ont été ainsi isolés ainsi que les complexes de degré d'oxydation (-I).⁴⁷

La coordination de **I₃** (R=R'=Ph) au cuivre(I), à l'argent(I) et à l'or(I)⁴⁸ a conduit à une coordination unique de la phosphine dans le cas du complexe d'or et d'une phosphine et d'une double liaison dans les complexes d'argent et du cuivre.

Récemment, il a été développé la version (trop)₃P **I₃** avec R=R'=trop et sa coordination à différents métaux tels que le rhodium(I), l'iridium(I), l'argent(I), l'or(I) et le palladium(II) a été menée à bien. Le ligand se comporte alors soit comme un ligand monodente encombré soit

⁴⁵ H. Schönberg, S. Boulmaâz, M. Wörle, L. Liesum, A. Schweiger, H. Grützmaier, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, 37, 1423

⁴⁶ S. Boulmaâz, M. Mlakar, S. Loss, H. Schönberg, S. Deblon, M. Wörle, R. Nesper, H. Grützmaier, *Chem. Comm.* **1998**, 2623

⁴⁷ a) S. Deblon, L. Liesum, J. Harmer, H. Schönberg, A. Schweiger, H. Grützmaier, *Chem. Eur. J.* **2002**, 8, 601 b) M. Mlakar, S. Boulmaâz, H. Schönberg, H. Grützmaier, *Electroanalysis* **2003**, 15, 1043 c) S. Deblon, H. Rüegger, H. Schönberg, S. Loss, V. Gramlich, H. Grützmaier, *New J. Chem.* **2001**, 25, 83

⁴⁸ J. Thomaier, S. Boulmaâz, H. Schönberg, H. Rüegger, A. Currao, H. Grützmaier *New J. Chem.* **1998**, 22, 947

comme un ligand tétradente où les trois doubles liaisons sont liées en position équatoriale au centre métallique.⁴⁹

Le complexe de rhodium(I) du ligand **I₃** (R=Ph et R'=trop) a récemment été développé.⁵⁰ Une C-H activation a été observée au sein du complexe de rhodium(I).⁵¹

Des ligands alcénylphosphines chiraux ont aussi fait l'objet de nombreuses recherches. Grützmacher et son équipe ont développé par exemple des dérivés du ligand **I₃** avec R=R'=Ph portant un groupement chiral sur l'entité trop comme par exemple un groupement menthyle (*Schéma 11*).^{44d, 52} La coordination de ce ligand au rhodium(I) a conduit à des systèmes efficaces en hydrogénation avec de bons rendements et des bons excès énantiomériques.

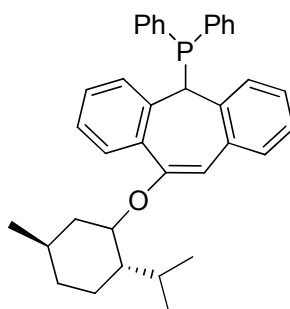


Schéma 11 : Ligand dérivé trop chiral

D'autres alcénylphosphines chirales tel que les ligands **J₃**, **J₃'** et **J₃''** ont été synthétisées et se sont avérées efficaces en catalyse asymétrique (addition 1, 4,^{53b} alkylation allylique^{53a}) (*Schéma 12*).⁵³

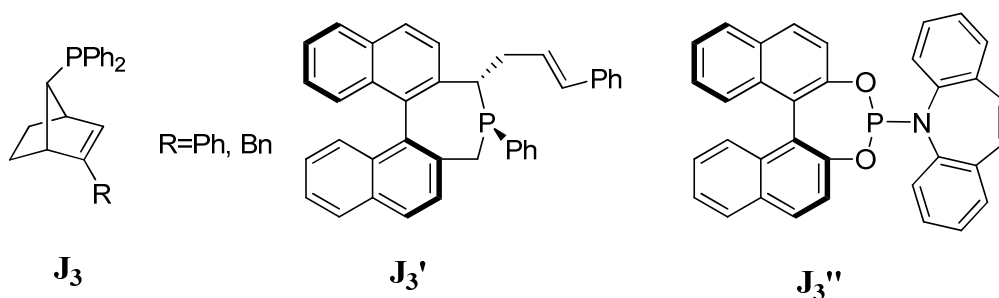


Schéma 12: Ligands alcénylphosphine chirales

Au laboratoire en collaboration avec l'équipe de Grützmacher, il a été développé en 2006 deux ligands : le dérivé aminophosphole-alcène **K₃**⁵⁴ et le dérivé **K₃'**.⁵⁵ La coordination du

⁴⁹ U. Fischbach, H. Rüegger, H. Grützmacher, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2007**, 2654

⁵⁰ F. F. Puschmann, J. Harmer, D. Stein, H. Rüegger, B. de Bruin, H. Grützmacher, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, 49, 385

⁵¹ F. F. Puschmann, B. de Bruin, H. Grützmacher, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, 132, 73

⁵² E. Piras, F. Lang, H. Rüegger, D. Stein, M. Wörle, H. Grützmacher, *Chem. Eur. J.* **2006**, 12, 5889

⁵³ a) R. Shintani, W. L. Duan, K. Okamoto, T. Hayashi, *Tetrahedron Asymmetry* **2005**, 16, 3400 b) W. L. Duan, H. Iwamura, R. Shintani, T. Hayashi, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, 129, 2130 c) C. Defieber, M. A. Ariger, P. Moriel, E. M. Carreira, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, 46, 3139 d) C. Defieber, H. Grützmacher, E. M. Carreira, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, 47, 4482

ligand **K₃** au palladium(II) et au rhodium(I) a été menée à bien. Le ligand adopte un mode de coordination bidente dans les deux complexes. Le complexe du rhodium a été utilisé en catalyse d'hydroformylation et de bons résultats ont été obtenus dans le cas du styrène.⁵⁶ Pour ce qui est du ligand **K₃'**, les complexes de métaux du groupe VIII (ruthénium(II)), du groupe IX (rhodium(I) et iridium(I)) et du groupe X (palladium(II) et nickel(II)) ont été préparés. Les complexes du palladium ont été utilisés en catalyse notamment pour le couplage de Suzuki-Miyaura⁵⁷ et dans la réaction d'amination allylique.⁵⁸

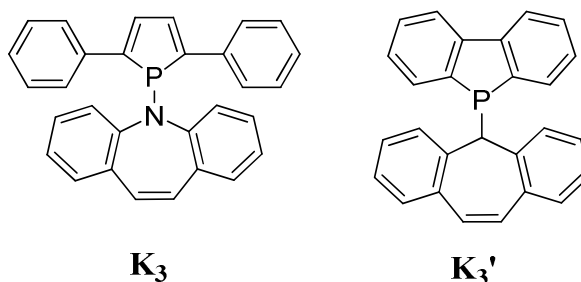


Schéma 13: Ligand alcénylphosphine : ligand aminophosphole-alcène

Pour notre part, nous avons cherché une voie de synthèse simple et rapide d'un nouveau ligand mixte phosphine-alcène dont les capacités π acceptrices devraient permettre la stabilité de centres métalliques riches en électrons.

B. Synthèse du ligand

Le ligand **13** est obtenu en deux étapes. D'abord, la neutralisation dans l'éthanol du THPC sec (chlorure de tétrakis(hydroxyméthyl)phosphine) (très courant et peu coûteuse) par un équivalent de base tel que NaOH conduit à l'intermédiaire THP (tris(hydroxyméthyl)phosphine) **12** (Schéma 14).⁵⁹

⁵⁴ G. Mora, *Nouveaux ligands bidentes accepteurs à base de phosphole : coordination, catalyse et étude théorique*, Thèse de l'Ecole Polytechnique, **2008**

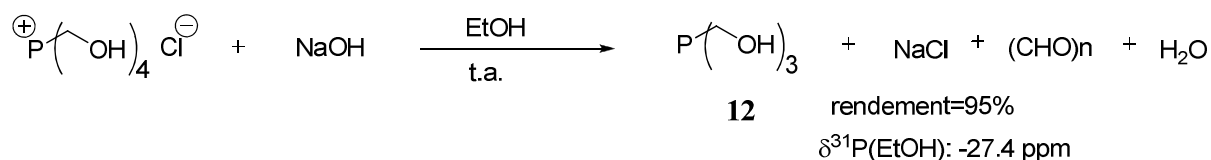
⁵⁵ C. Thoumazet, *Nouveaux ligands phospholes : coordination, catalyse et étude théorique*, Thèse de l'Ecole Polytechnique, **2006**

⁵⁶ G. Mora, S. Van Zutphen, C. Thoumazet, X. Le Goff, L. Ricard, H. Grützmacher, P. Le Floch, *Organometallics* **2006**, 25, 5528

⁵⁷ C. Thoumazet, L. Ricard, H. Grützmacher, P. Le Floch, *Chem. Comm.* **2005**, 1592

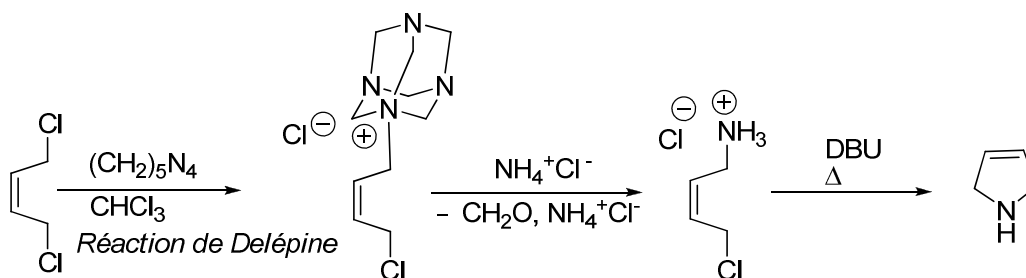
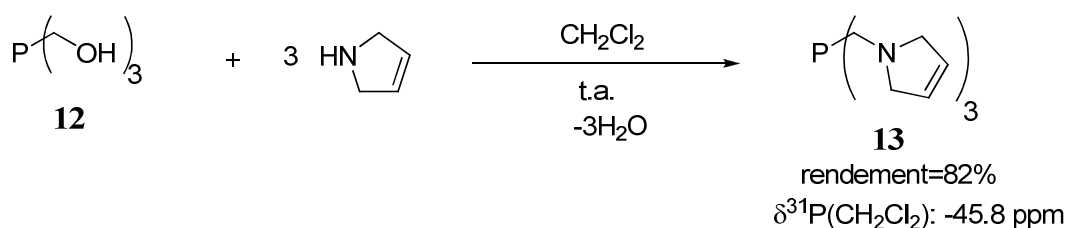
⁵⁸ a) C. Thoumazet, H. Grützmacher, B. Deschamps, L. Ricard, P. Le Floch, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2006**, 3911-3922 b) O. Piechazyck, C. Thoumazet, Y. Jean, P. Le Floch, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, 128, 14306

⁵⁹ J.W. Ellis, K.N. Harrison, P.A.T. Hoye, A.G. Orpen, P.G. Pringle, M.B. Smith, *Inorg. Chem.* **1992**, 3026-3033

**Schéma 14: Neutralisation du THPC**

Cette première étape s'est avérée en réalité plus complexe. En effet, un de sous produit de la réaction : le paraformaldéhyde réagit avec le THP **12** pour former l'hémiacétal correspondant caractérisé par un singulet à -28 ppm en RMN³¹P{H}. En menant la réaction à partir du THPC sec⁵⁶ et dans l'éthanol (solvant dans lequel le paraformaldéhyde précipite), le THP est obtenu à 95% de pureté (5% d'hémiacétal). Le THP est obtenu pure (rendement 92%) après recristallisation dans le méthanol.

La deuxième étape consiste à faire réagir le THP **12** obtenu avec 3 équivalents d'une amine secondaire, la 3-pyrroline, elle-même obtenue en 3 étapes selon un mode opératoire décrit dans la littérature.⁶⁰ Le ligand **13** est alors obtenu avec un rendement de 82% (Schéma 16).

**Schéma 15: Synthèse de la 3-pyrroline****Schéma 16: Synthèse du ligand alcénylphosphine**

C.Coordination et réactivité

Le premier test de coordination du ligand **13** a été mené avec le dimère [Rh(COD)Cl]₂ dans le THF. La formation d'un précipité marron est alors observée. Malheureusement, la solubilité

⁶⁰ J. S. Warmus, G. J. Dilley, A. I. Meyers, *J. Org. Chem.* **1993**, 58, 270

de ce complexe dans différents solvants organiques (THF, CH₂Cl₂, DMF, DMSO...) s'est avérée médiocre. Cela nous a amené à envisager la formation de structures oligomériques ou polymériques qui peuvent s'expliquer par l'existence de ponts entre les centres métalliques via les doubles liaisons soit du COD non totalement déplacé soit du ligand. C'est pourquoi un autre précurseur de rhodium a été utilisé. La coordination avec le dimère [Rh(COE)₂Cl]₂ (le cyclooctène étant plus labile) dans le THF à température ambiante entraîne la formation d'un précipité. La coordination est confirmée par la RMN³¹P{H} du brut réactionnel qui montre un doublet à -21.1 ppm avec une constante Rh-P de 124 Hertz. Le complexe **14** est alors isolé par simple filtration et lavage à l'hexane avec un rendement de 86% (Schéma 17).

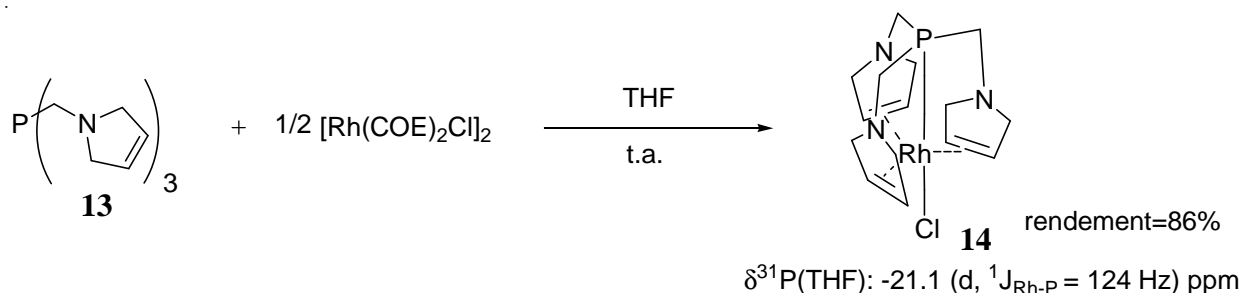


Schéma 17: Coordination du ligand 13 au rhodium(I)

Des monocristaux ont été obtenus par diffusion lente d'éther éthylique dans une solution concentrée du complexe **14** dans le CH₂Cl₂. La structure RX (*Figure 1*) montre un complexe ML₅ de géométrie bipyramide trigonale où toutes les doubles liaisons sont liées au métal en positions équatoriales, le chlore et le phosphore étant en positions apicales. Cette géométrie s'explique par le recouvrement maximale des orbitales d pleines du métal avec les orbitales antiliantes de l'oléfine dans cette position. Ainsi, la longueur de la double liaison C₃-C₄ coordonnée est légèrement allongée (1.367 Å par rapport à 1.32 Å pour une liaison libre ; référence CCDC cambridge). Si la coordination de doubles liaisons en phase solide est confirmée, une hémilabilité d'un ou de plusieurs doubles liaisons ne peut être exclue en solution. En effet, les signaux en RMN du proton sont larges à température ambiante. Mais la faible solubilité du complexe empêche des études à température variable.

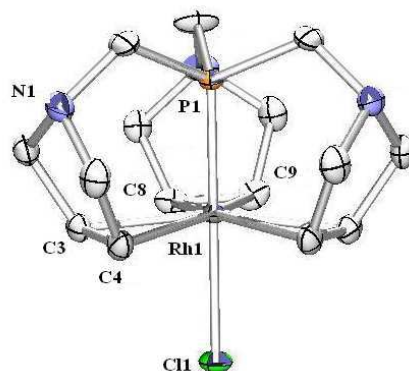


Figure 1: Vue ORTEP du complexe **14**. Ellipsoïdes thermiques dessinés à une probabilité de 50%. Les atomes d'hydrogène ont été omis pour plus de clarté. Les distances sont en angströms (Å) et les angles en degrés : Rh1-P1 2.201(6), Rh1-Cl1 2.4787(7), Rh1-C4 2.248(3), Rh1-C3 2.240(3), Rh1-C8 2.247(3), Rh1-C9 2.235(3), C3-C4 1.367 (4), P1-Rh1-Cl1 179.67(3), P1-Rh1-C4 93.44(7), P1-Rh1-C3 95.39(7), C4-Rh1-Cl1 86.88(7), C3-Rh1-Cl1 84.84(7), C9-Rh1-C4 154.8(1), C8-Rh1-C4 119.8(1), C3-Rh1-C8 83.0(1), C3-Rh1-C9 118.7(1)

La coordination du ligand **13** à l'iridium a été réalisée en utilisant le dimère $[\text{Ir}(\text{COE})_2\text{Cl}]_2$ dans le THF à température ambiante. De même que pour le complexe du rhodium, un précipité se forme lors de la réaction. La RMN $^{31}\text{P}\{\text{H}\}$ du surnageant de la réaction montre un seul singulet à -78.9 ppm. Le complexe **15** a été isolé avec un rendement de 87% après filtration et lavage à l'hexane (*Schéma 18*).

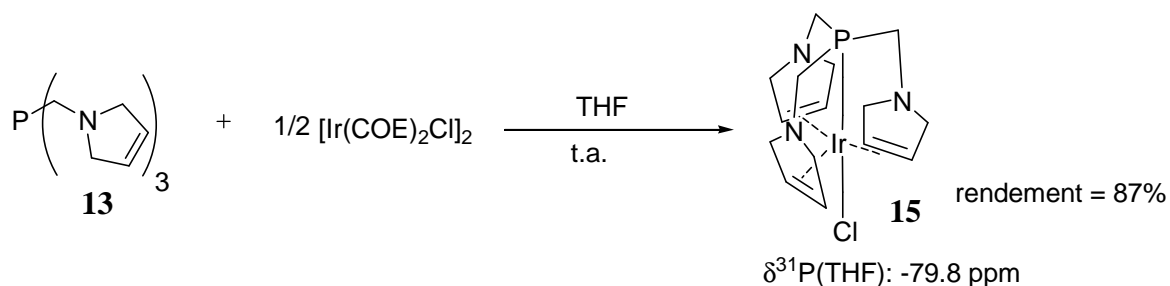


Schéma 18: Coordination du ligand 13 à l'iridium(I)

La structure RX obtenue dans les mêmes conditions que précédemment montre un complexe similaire de géométrie bipyramide à base trigonale (*Figure 2*). En RMN du proton, contrairement au complexe **14**, les signaux correspondants aux NCH_2 sont inéquivalents. Ceci peut s'expliquer par une différence d'environnement électronique, en effet dans la structure RX, les protons (noté H2B) pointent vers l'intérieur de la cavité (vers le rhodium) tandis que

les autres (H2A) pointent vers l'extérieur de la structure (Figure 2 à droite). Cela tendrait à montrer que dans ce complexe les doubles liaisons sont plus fortement coordonnées (rigidité).

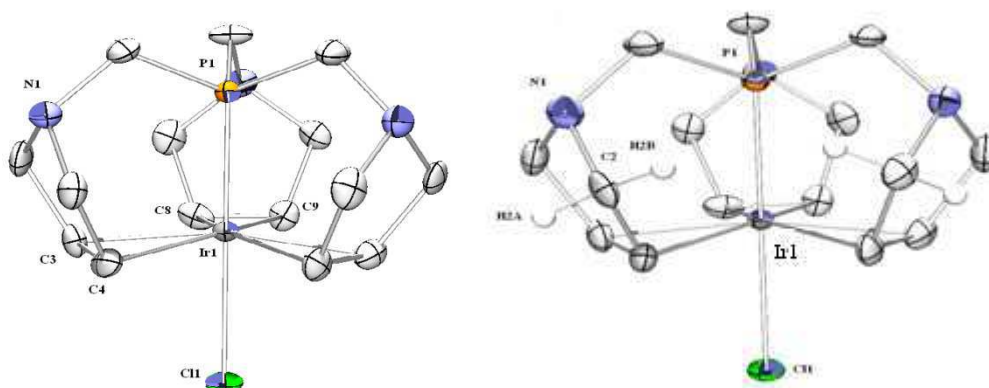
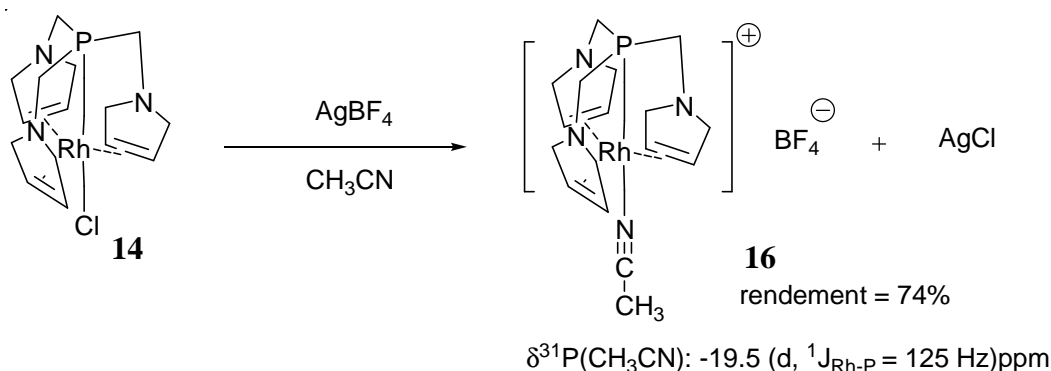


Figure 2: Vue ORTEP du complexe **15**. Ellipsoïdes thermiques dessinés à une probabilité de 50%. Les atomes d'hydrogène ont été omis pour plus de clarté. Les distances sont en angströms (Å) et les angles en degrés : Ir1-P1 2.212(1), Ir1-C11 2.466(1), Ir1-C4 2.219(4), Ir1-C3 2.223(5), Ir1-C8 2.228(4), Ir1-C9 2.222(4), C3-C4 1.390(6), P1-Ir1-C11 179.67(4), P1-Ir1-C4 95.7(1), P1-Ir1-C3 93.9(1), C4-Ir1-C11 84.4(1), C3-Ir1-C11 86.4(1), C9-Ir1-C4 153.7(2), C8-Ir1-C4 118.1(2), C3-Ir1-C8 82.0(2), C3-Ir1-C9 118.3(2)

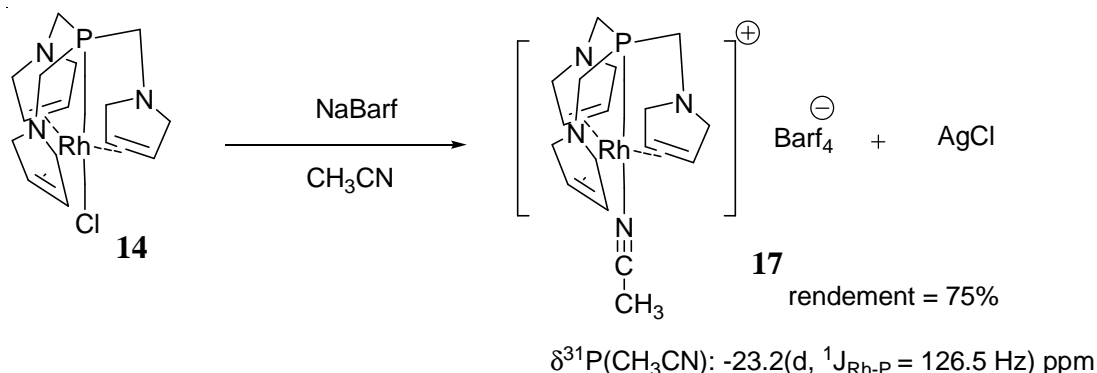
Comme pour le complexe **14**, il a été alors envisagé d'étudier la RMN à température variable pour voir la dynamique d'échange. Malheureusement, la faible solubilité du complexe n'a permis aucune analyse fructueuse.

En ce qui concerne la RMN du carbone, la comparaison du déplacement chimique du carbone CH éthylénique du ligand libre et de celui du ligand lié montre un blindage de 52 ppm dans le cas du complexe **14** et de 68 ppm dans le cas du complexe **15**. Ceci est le signe d'une forte rétrodonation du métal vers les orbitales de la double liaison. Cela se traduit également par l'allongement de la liaison C=C avec la coordination (1.395 Å pour le complexe pour **15** contre 1.30 Å pour une C=C non coordonnée).

L'étude de la réactivité de ces deux complexes a été limitée par leur faible solubilité dans des solvants organiques usuels. Néanmoins, le retrait du chlore en présence de solvant coordinant a été étudié. Dans le cas du complexe **14**, le chlore a été enlevé en utilisant un équivalent d'un sel d'argent (AgBF_4) dans l'acétonitrile. Le complexe **16** est alors isolé sous forme d'un solide orange-marron avec un rendement de 74% (Schéma 19). Malheureusement, sa solubilisation n'a été possible que dans l'acétonitrile même, ce qui limitait encore une fois son application dans des catalyses, sa caractérisation et autres études de réactivité.

Schéma 19: Retrait du chlore par AgBF_4

Dans le but d'augmenter la solubilité, l'utilisation d'un contre anion plus encombré comme le Barf_4 (le tétrakis[3,5-bis(trifluorométhyl)phényl]borate) a été envisagé. La réaction du complexe **14** dans l'acétonitrile avec un équivalent de NaBarf_4 conduit au complexe cationique **17** (rendement de 75%) (Schéma 20). La solubilité a facilité sa caractérisation par spectroscopie. En RMN du carbone, la coordination de l'acétonitrile est confirmée. En effet, le carbone de la fonction nitrile est légèrement blindé par rapport à celui de l'acétonitrile libre (114.6 ppm contre 116.9 ppm). Aucune structure RX n'a été obtenue malgré plusieurs tentatives de cristallisation.

Schéma 20 : Retrait du chlore par NaBarf_4

Par ailleurs, le retrait du chlore par AgBF_4 ou NaBarf_4 a été aussi étudié en présence de d'autres molécules coordinantes telles que la tributylphosphine (PBu_3) et la triphénylphosphine (PPh_3).

Dans le cas des expériences avec la PBu_3 , il a été intéressant de voir qu'avant même l'agent de retrait du chlore, une réaction a lieu entre le complexe **14** et la phosphine. Ainsi, lors de l'ajout de seulement un équivalent de PBu_3 , la RMN du phosphore montre deux doublets de doublets –l'un à +8.5 ppm (PBu_3 , $^1J_{\text{Rh-P}} = 117 \text{ Hz}$) et un autre à -14.5 ppm (P ligand, $^1J_{\text{Rh-P}} = 127 \text{ Hz}$) avec une constante $^2J_{\text{P-P}} = 367 \text{ Hz}$ –suggérant la coordination de PBu_3

au rhodium en trans du phosphore du ligand. En ce qui concerne le complexe d'iridium **15**, il a aussi été observé la même réactivité. La RMN³¹P{H} montre dans ce cas deux doublets- l'un à -65.7 ppm (P ligand) et un autre à -40.5 ppm (PBU₃) avec un ²J_{P-P} = 12 Hz- suggérant ici la coordination de PBU₃ en cis du phosphore du ligand. Ces observations montrent que les complexes obtenus sont différents d'un point vue réactivité. Dans le cas du complexe de l'iridium **15**, le PBU₃ semble déplacer une double liaison. Alors que pour le complexe **14**, il peut y avoir soit le déplacement de la double liaison suivi d'un réarrangement (pour que le PBU₃ soit en trans du phosphore du ligand) soit le déplacement du chlore pour former le complexe cationique. L'ajout d'un excès de PBU₃ a montré en RMN³¹P{H} en plus du complexe de départ, différents systèmes doublet doublet, triplet doublet suggérant la formation de plusieurs complexes. Malheureusement, dans chaque cas la réaction n'a jamais été totale et les produits n'ont pu être isolés. Il est alors difficile de savoir ce qui se forme réellement dans la réaction (des complexes cationiques ou des complexes neutres où les doubles liaisons sont décoordinés). Dans chaque cas, l'ajout par la suite de sel d'argent a été problématique. En effet, la perte des signaux en RMN du phosphore et un dépôt noir dans le milieu réactionnel sont observés. En ce qui concerne l'utilisation de PPh₃ bien que la réaction s'est avérée plus lente, les mêmes constats en terme de réactivité ont été observés ; l'addition de l'agent abstracteur conduisant aussi à la perte de signal.

D. Conclusion et perspectives

Ainsi, un nouveau ligand mixte phosphine-alcène a été synthétisé avec succès. Sa coordination au rhodium(I) et à l'iridium(I) a été menée à bien. Une structure bipyramide à base trigonale a été observée dans les deux cas. L'étude de réactivité des complexes s'est avérée délicate. L'arrachement du chlore en présence d'acétonitrile a conduit aux complexes cationiques correspondants, qui n'ont pas pu être utilisés car leur solubilité se limitait à l'acétonitrile. La réactivité vis-à-vis de PBU₃ a montré un comportement différent du complexe du rhodium par rapport à celui de l'iridium. Cependant, la faible solubilité des complexes a limité leur étude de réactivité et leur application en catalyse.

En perspective, il serait intéressant de changer la structure même du ligand en utilisant d'autres amines secondaires tel que le 1,2,3,6-tétrahydro-pyridine pour obtenir le ligand **L₃** et l'allylamine pour obtenir **L₃'** (Schéma 21). Ce qui pourrait augmenter la solubilité des complexes obtenus.

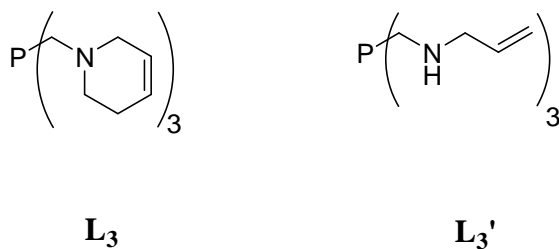


Schéma 21: Nouveaux ligands mixtes phosphine-alcène

Une version chirale telle que le ligand M_3 préparé à partir du 3,4-dihydro-L-proline commerciale offrirait une possibilité d'utiliser les complexes résultants en catalyse asymétrique.

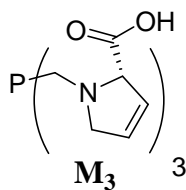


Schéma 22 : Nouveau ligand mixte phosphine-alcène chirale

E. Bibliographie

1. a) P. W. Clark, J. L. S. Curtis, P. E. Garrou, G. E. Hartwell, *Can. J. Chem.* **1974**, 52, 1714 b) P. E. Garrou, G. E. Hartwell, *J. Organomet. Chem.* **1973**, 55, 331 c) P. H. Werner, C. B. Dobson, G. R. Dobson, *J. Organomet. Chem.* **1986**, 311, C47-C50 d) R. N. Haszeldine, R. J. Lunt, R. V. Parish, *J. Chem. Soc. A* **1971**, 2705
2. a) I. H. Wang, P. H. Werner, C. B. Dobson, G. R. Dobson, *Inorg. Chim. Acta* **1991**, 183, 31 b) S.L. Zhang, I. H. Wang, P. H. Werner, C. B. Dobson, G. R. Dobson, *Inorg. Chem.* **1992**, 31, 3182 c) H. H. Awad, G. R. Dobson, R. Vaneldik, *J. Chem. Soc., Chem. Comm.* **1987**, 1839
3. a) P. E. Garrou, G. E. Hartwell, *J. Organomet. Chem.* **1974**, 71, 443 b) M. B. Hursthouse, K. M. A. Malik, F. A. Hart, D. W. Owen *Polyhedron*, **1996**, 15, 23
4. W. Hewertson, I. C. Taylor, *J. Chem. Soc. D* **1970**, 428
5. S. Tsutsuminai, N. Komine, M. Hirano, S. Komiya, *Organometallics* **2004**, 23, 44
6. a) G. E. Hartwell, P. W. Clark, *J. Chem. Soc. D.* **1970**, 1115 b) P. W. Clark, G. E. Hartwell *Inorg. Chem.* **1970**, 9, 1948 c) P. W. Clark, G. E. Hartwell, *J. Organomet. Chem.* **1975**, 97, 117 d) P. W. Clark, G. E. Hartwell, *J. Organomet. Chem.* **1977**, 139, 385
7. a) P. W. Clark, G. E. Hartwell, *J. Organomet. Chem.* **1975**, 102, 387 b) P. E. Garrou, J. L. S. Curtis, G. E. Hartwell, *Inorg. Chem.* **1976**, 15, 3094 c) R. R. Ryan, R. Schaeffer, P. Clark, G. Hartwell, *Inorg. Chem.* **1975**, 14, 3039 d) M. O. Visscher, J. C. Huffmann, W. E. Streib, *Inorg. Chem.* **1974**, 13, 792 e) P. W. Clark, A. J. Jones, *J. Organomet. Chem.* **1976**, 122, C41-C48
8. P. W. Clark, G. E. Hartwell, *J. Organomet. Chem.* **1975**, 96, 451
9. K. J. Coutinho; R. S. Dickson, G. D. Fallon; W. R. Jackson, T. De Simone, B. W. Skelton, A. H. White, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1997**, 3193
10. a) M. A. Bennett, R. S. Nyholm, J. Lewis, H. W. Kouwen-Hoven, *J. Chem. Soc.* **1964**, 4570 b) L. V. Interrante, M. A. Bennett, R. S. Nyholm, *Inorg. Chem.* **1966**, 5, 2212 c) M. A. Bennett, R. S. Nyholm, J. D. Saxby, *J. Organomet. Chem.* **1967**, 10, 301
11. I.H. Wang, G. R. Dobson, *J. Organomet. Chem.* **1988**, 356, 77
12. L. V. Interrante, G. V. Nelson, *J. Organomet. Chem.* **1970**, 25, 153
13. a) M. A. Bennett, W. R. Kneen, R. S. Nyholm *Inorg. Chem.*, **1968**, 7, 556 b) M. A. Bennett, R. Bramley, I. B. Tomkins, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1973**, 166 c) M. A. Bennett, H. K. Chee, J. C. Jeffery, G. B. Robertson, *Inorg. Chem.* **1979**, 18, 1071
14. M. A. Bennett, W. R. Kneen, R. S. Nyholm *Inorg. Chem.*, **1968**, 7, 552
15. M. A. Bennett, E. J. Hann, R. N. Johnson *J. Organomet. Chem.* **1977**, 124, 189-
16. L. V. Interrante, G. V. Nelson, *Inorg. Chem.* **1968**, 7, 2059
17. M. A. Bennett, G. B. Robertson, I. B. Tomkins, P. O. Whimp *J. Chem. Soc. D* **1971**, 341
18. M. A. Bennett, E. J. Hann, *J. Organomet. Chem.* **1971**, 29, C15-C16
19. M. A. Bennett, S. J. Gruber, E. J. Hann, R. S. Nyholm *J. Organomet. Chem.* **1971**, 29, C12-C14
20. M. A. Bennett, L. L. Welling *Polyhedron*, **1989**, 8, 2193
21. M. A. Bennett, R. N. Johnson, I. B. Tomkins, *J. Organomet. Chem.* **1973**, 54, C48-C50
22. G. B. Robertson, P. O. Whimp *J. Organomet. Chem.* **1973**, 49, C27-C29
23. a) P. R. Brookes, *J. Organomet. Chem.* **1972**, 42, 459 b) P. R. Brookes, *J. Organomet. Chem.* **1972**, 43, 415
24. D. I. Hall, R. Nyholm, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1972**, 804

25. a) D. I. Hall, R. S. Nyholm *J. Chem. Soc. D* **1970**, 488 b) C. Nave, M. R. Truter, *J. Chem. Soc. D* **1971**, 1253 c) C. Nave, M. R. Truter, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1973**, 2002
26. E. Lindler, C. Scheytt, P. Wegner *J. Organomet. Chem.* **1986**, 308, 311
27. a) A. F. Borowski, A. Iraqi, D. C. Cupertino, D. J. Ivryne, D. J. Cole-Hamilton, M. H. Harmon, M. B. Hursthouse *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1990**, 29 b) D. J. Ivryne, C. Glidewell, D. J. Cole-Hamilton, J. C. Barnes, A. Howie, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1991**, 1765 c) D. C. Cupertino, M. M. Harding, D. J. Cole-Hamilton *J. Organomet. Chem.* **1985**, 294, C29-C32 d) D. C. Cupertino, D. J. Cole-Hamilton, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1985**, 443
28. D. J. Ivryne, S. A. Preston, D. J. Cole-Hamilton, J. C. Barnes, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1991**, 2413
29. a) D. J. Ivryne, A. F. Borowski, D. J. Cole-Hamilton, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1990**, 3549 b) D. J. Ivryne, D. J. Cole-Hamilton, J. C. Barnes, P. K. Hodgson *Polyhedron*, **1989**, 8, 1575
30. a) S. A. Preston, D. C. Cupertino, P. Palma-Ramirez, D. J. Cole-Hamilton, *J. Chem. Soc., Chem. Comm.* **1986**, 977 b) A. Iraqi, N. R. FairFax, S. A. Preston, D. C. Cupertino, D. J. Ivryne, D. J. Cole-Hamilton, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1991**, 1929
31. A. M. Z. Slawin, H. L. Milton, J. Wheatley, J. D. Woollins *Polyhedron*, **2004**, 23, 3125
32. A. M. Z. Slawin, J. Wheatley, J. D. Woollins, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2005**, 713
33. M. Herberhold, K. Bauer, W. Milius, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1994**, 620, 2108
34. M. Herberhold, T. Schmalz, W. Milius, B. Wrackmeyer *Inorg. Chim. Acta* **2002**, 334, 10
35. a) M. Herberhold, T. Schmalz, W. Milius, B. Wrackmeyer, *J. Organomet. Chem.* **2002**, 641, 173 b) M. Herberhold, T. Schmalz, W. Milius, B. Wrackmeyer, *Z. Naturforsch. B. Chem. Sci* **2002**, 57, 53 c) M. Herberhold, T. Schmalz, W. Milius, B. Wrackmeyer, *Inorg. Chim. Acta* **2002**, 352, 51
36. M. Herberhold, T. Schmalz, W. Milius, B. Wrackmeyer, *Z. Naturforsch. B. Chem. Sci* **2002**, 57, 255
37. M. Herberhold, K. Bauer, W. Milius, *J. Organomet. Chem.* **1997**, 546, 267
38. M. Herberhold, K. Bauer, W. Milius, *J. Organomet. Chem.* **1998**, 563, 227
39. a) M. Herberhold, W. Milius, A. Pfeifer, *Z. Naturforsch. B. Chem. Sci* **2003**, 58, 1 b) M. Herberhold, W. Milius, A. Pfeifer, *Z. Naturforsch. B. Chem. Sci* **2003**, 58, 11
40. M. Herberhold, K. Bauer, W. Milius, *J. Organomet. Chem.* **1995**, 502, C1
41. M. Herberhold, W. Milius, S. Eibl, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1999**, 625, 341
42. M. Herberhold, W. Milius, S. Eibl, *J. Organomet. Chem.* **2001**, 621, 166
43. M. Herberhold, N. Akkus, W. Milius, *Z. Naturforsch. B. Chem. Sci* **2003**, 58, 528
44. a) C. Laporte, C. Böhler, H. Schönberg, H. Grützmaier, *J. Organomet. Chem.* **2002**, 641, 227 b) C. Laporte, F. Breher, J. Geier, J. Harmer, A. Schweiger, H. Grützmaier, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, 43, 2567 c) C. Laporte, T. Büttner, H. Rügger, J. Geier, H. Schönberg, H. Grützmaier, *Inorg. Chim. Acta* **2004**, 357, 1931 d) P. Maire, S. Deblon, F. Breher, J. Geier, C. Böhler, H. Rügger, H. Schönberg, H. Grützmaier, *Chem. Eur. J.* **2004**, 10, 4198
45. H. Schönberg, S. Boulmaâz, M. Wörle, L. Liesum, A. Schweiger, H. Grützmaier, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, 37, 1423
46. S. Boulmaâz, M. Mlakar, S. Loss, H. Schönberg, S. Deblon, M. Wörle, R. Nesper, H. Grützmaier, *Chem. Comm.* **1998**, 2623

47. a) S. Deblon, L. Liesum, J. Harmer, H. Schönberg, A. Schweiger, H. Grützmacher, *Chem. Eur. J.* **2002**, 8, 601 b) M. Mlakar, S. Boulmaâz, H. Schönberg, H. Grützmacher, *Electroanalysis* **2003**, 15, 1043 c) S. Deblon, H. Rüegger, H. Schönberg, S. Loss, V. Gramlich, H. Grützmacher, *New J. Chem.* **2001**, 25, 83
48. J. Thomaier, S. Boulmaâz, H. Schönberg, H. Rüegger, A. Currao, H. Grützmacher, *New J. Chem.* **1998**, 22, 947
49. U. Fischbach, H. Rüegger, H. Grützmacher, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2007**, 2654
50. F. F. Puschmann, J. Harmer, D. Stein, H. Rüegger, B. de Bruin, H. Grützmacher, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, 49, 385
51. F. F. Puschmann, B. de Bruin, H. Grützmacher, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, 132, 73
52. E. Piras, F. Lang, H. Rüegger, D. Stein, M. Wörle, H. Grützmacher, *Chem. Eur. J.* **2006**, 12, 5889
53. a) R. Shintani, W. L. Duan, K. Okamoto, T. Hayashi, *Tetrahedron Asymmetry* **2005**, 16, 3400 b) W. L. Duan, H. Iwamura, R. Shintani, T. Hayashi, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, 129, 2130 c) C. Defieber, M. A. Ariger, P. Moriel, E. M. Carreira, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, 46, 3139 d) C. Defieber, H. Grützmacher, E. M. Carreira, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, 47, 4482
54. G. Mora, *Nouveaux ligands bidentes accepteurs à base de phosphole : coordination, catalyse et étude théorique*, Thèse de l'Ecole Polytechnique, **2008**
55. C. Thoumazet, *Nouveaux ligands phospholes : coordination, catalyse et étude théorique*, Thèse de l'Ecole Polytechnique, **2006**
56. G. Mora, S. Van Zutphen, C. Thoumazet, X. Le Goff, L. Ricard, H. Grützmacher, P. Le Floch, *Organometallics* **2006**, 25, 5528
57. C. Thoumazet, L. Ricard, H. Grützmacher, P. Le Floch, *Chem. Comm.* **2005**, 1592
58. a) C. Thoumazet, H. Grützmacher, B. Deschamps, L. Ricard, P. Le Floch, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2006**, 3911 b) O. Piechazyck, C. Thoumazet, Y. Jean, P. Le Floch, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, 128, 14306
59. J.W. Ellis, K.N. Harrison, P.A.T. Hoye, A.G. Orpen, P.G. Pringle, M.B. Smith, *Inorg. Chem.* **1992**, 3026
60. J. S. Warmus, G. J. Dilley, A. I. Meyers, *J. Org. Chem.* **1993**, 58, 270

PARTIE II : Ligands mixtes à base d'iminophosphoranes

Introduction à la fonction iminophosphorane

Les iminophosphoranes de formule générale $R_3P=NR'$ ont été décrits pour la première fois en 1919 par Staudinger et Meyer.¹ Il est à noter qu'il existe différentes appellations de cette fonction chimique: iminophosphorane, phosphinimine, λ^5 -phosphazene, phosphinimide... L'utilisation d'un nom plutôt qu'une autre dépend plus des différents groupes de recherche que de différences structurales (*Schéma 1*).

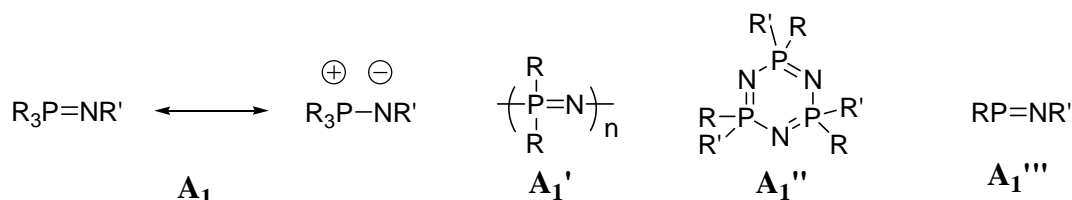


Schéma 1 : Différentes familles d'iminophosphoranes

Au laboratoire, nous nous intéressons depuis quelques années aux composés d'iminophosphoranes de la famille **A₁**.

A. Synthèse des iminophosphoranes

Plusieurs voies synthétiques sont envisageables pour accéder aux iminophosphoranes. Les deux principales stratégies font appel à la réaction de Staudinger ou à la réaction de Kirsanov.

A.1. Méthode de Staudinger

La méthode de Staudinger est la méthode la plus directe et la plus utilisée pour obtenir les iminophosphoranes.² Elle consiste en la condensation d'un azoture sur une phosphine tertiaire (*Schéma 2*).

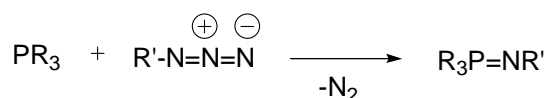


Schéma 2 : Condensation d'un azoture et d'une phosphine

Cette réaction bien qu'elle soit propre (le seul sous-produit formé étant le diazote), elle est limitée par l'utilisation des azotures qui sont souvent difficiles à préparer et bien souvent

¹ H. Staudinger, J. Meyer, *Helv. Chim. Acta* **1919**, 635

² a) Y. G. Gololobov, I. N. Zhmurova, L. F. Kasukhin, *Tetrahedron* **1981**, 37, 437-472 b) Y. G. Gololobov, L. F. Kasukhin, *Tetrahedron* **1992**, 48, 1353

explosifs. D'ailleurs les groupes qui utilisent cette méthode ont souvent recours aux azotures commerciaux (adamantyl, triméthylsilyl...).

Le mécanisme de cette réaction a été élucidé en 2004 par calculs DFT (théorie de la densité fonctionnelle).³ La première étape consiste à l'attaque nucléophile de l'azote terminal N γ de l'azoture sur la phosphine conduisant ainsi à un intermédiaire phosphazoture. Ce dernier se dissocie en diazote et l'iminophosphorane via un état de transition à quatre centres (*Schéma 3*). Dès 1968, Bock et Shnolle avaient démontré, en menant la réaction avec des azotures marquées à l'azote 15, que l'azote de l'iminophosphorane provenait de l'atome d'azote N α de l'azoture.⁴

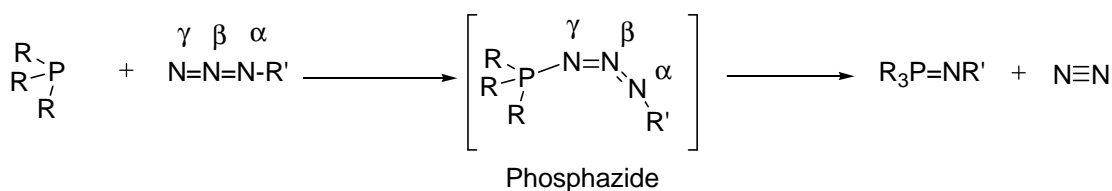


Schéma 3: Mécanisme de la réaction de Staundinger

L'intermédiaire phosphazoture de ce mécanisme, malgré sa très grande réactivité, a quand même pu être isolé dans certains cas. En effet, en jouant sur l'encombrement stérique ou sur les effets électroniques (appauvrissement de l'azote et enrichissement au niveau du phosphore), certaines équipes de recherche ont pu isoler des phosphazotures stables.⁵ Expérimentalement, le phosphazoture est observé sous deux configurations : la configuration cis^{5,6} et trans.⁷ Les calculs DFT³ ont montré que la configuration cis était requise pour l'élimination de N₂, le recouvrement π entre le phosphore et l'azote N α de l'azoture étant maximal dans cette configuration. Au contraire, les phosphazotures de configuration trans se sont avérés stables mais la cyclisation, qui permet la formation de l'iminophosphorane et la libération du diazote, est défavorisée. Par conséquent, le chemin réactionnel le plus probable pour la formation d'un iminophosphorane via la méthode de Staundinger passe par un phosphazoture de configuration cis.

³ W.Q.Tian, Y. A. Wang, *J. Org. Chem.* **2004**, 69, 4299

⁴ H. Bock, M. Shnolle, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1968**, 7, 636

⁵ a) M. Alajarin, P. Molina, A. Lopez Lazaro, C. Foces, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1997**, 36, 67 b) C. Widauer, H. Grützmaier, I. Shevchenko, V. Gramlich, *Eur. J. Inorg. Chem.* **1999**, 1659

⁶ a) P. Molina, C. Lopez Leonardo, J. Llamas Botia, C. Foces, C. FernandezCastano, *Tetrahedron*, **1996**, 52, 9629 b) G. L. Hillhouse, B. L. Haymore, *J. Organomet. Chem.* **1978**, 162, C23-C26 c) G. L. Hillhouse, G. V. Goeden, B. L. Haymore, *Inorg. Chem.* **1982**, 21, 2064

⁷ a) J. R. Goerlich, M. Farkens, A. Fischer, P. G. Jones, R. Schmutzler, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1994**, 620, 707 b) R. Rudert, J. Buschmann, P. Luger, D. Gregson, G. Trummelitz, *Acta Crystallogr., Sect. C: Cryst. Struct. Commun.* **1988**, 44, 1083

A.2. Méthode de Kirsanov

Cette réaction a été découverte en 1950 par Kirsanov. Le mélange du pentachlorure de phosphore et du phénylsulfonamide suivi de l'ajout de bromure de phénylmagnésium sur le produit nouvellement formé conduit au *N*-phénylsulfonylimino-P,P,P-triphénylphosphane (Schéma 4).⁸

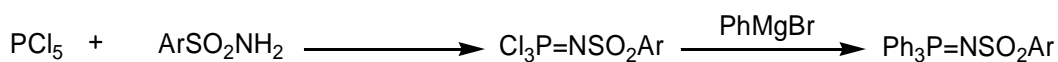


Schéma 4 : Première réaction de Kirsanov

Il existe une version plus moderne de cette réaction qui a été adaptée aux phosphines tertiaires, bien plus commode à manipuler que le pentachlorure de phosphore. En effet, Horner et Oediger ont montré que la bromation d'une phosphine tertiaire suivi du piégeage de l'adduit bromé avec diverses amines primaires aromatiques en présence de deux équivalents de triéthylamine conduisait aux *N*-aryliminophosphoranes correspondants avec de bons rendements (Schéma 5).⁹

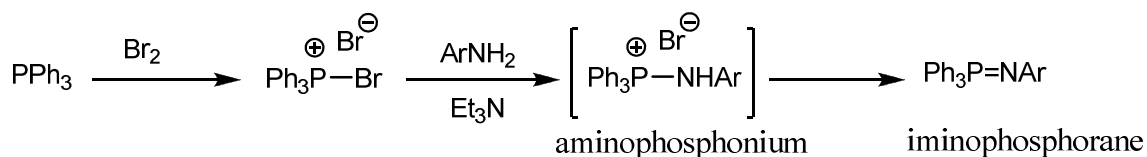


Schéma 5 : Réaction de Kirsanov adaptée aux phosphines tertiaires

Plus tard, Zimmer et Singh, qui ont voulu appliquer la réaction à des alkyles amines, ont constaté que la réaction s'arrêtait au stade du sel d'aminophosphonium probablement dû fait que la triéthylamine n'est pas une base assez forte pour déprotoner l'aminophosphonium.¹⁰ La synthèse de l'iminophosphorane se fait alors en deux étapes : la formation du bromure d'aminophosphonium dans une première étape et la déprotonation de celui-ci par une base suffisamment forte dans une seconde. A noter que les sels d'aminophosphonium ne sont pas, contrairement aux iminophosphoranes, sensibles à l'eau et à l'air. Ils peuvent être facilement synthétisés en grande quantité et conservés indéfiniment sans dégradation notable.

Contrairement à la méthode de Staundinger, cette méthode de synthèse d'iminophosphoranes a l'avantage d'utiliser des amines primaires même leurs versions chirales, peu coûteuses,

⁸ a) A. V. Kirsanov, *Isv. Akad. Nauk. SSSR* **1950**, 426 b) I. N. Zhmurova, A. V. Kirsanov *J. Gen. Chem. USSR* **1961**, 31, 3440 c) I. N. Zhmurova, A. V. Kirsanov, *J. Gen. Chem. USSR* **1962**, 32, 2540 d) I. N. Zhmurova, A. V. Kirsanov, *J. Gen. Chem. USSR* **1963**, 33, 1004

⁹ L. Horner, H. Oediger, *Annalen Der Chemie-Justus Liebigs* **1959**, 627, 142

¹⁰ H. Zimmer, G. Singh, *J. Org. Chem.* **1963**, 28, 483

faciles à manipuler dont un grand nombre est commercial. De plus, cette approche n'est pas limitée à l'utilisation d'amines aliphatiques et aromatiques, elle peut s'étendre aux hydrazines,¹¹ hydrazotures,¹² hydrazones et sulfonamides.¹³ Ce qui fait de cette méthode une approche souple et modulable. Le seul inconvénient de cette réaction est l'efficacité de la bromation, elle ne convient pas par exemple pour des cycles aromatiques qui peuvent être également bromés.

A.3. Autre méthode

La réaction d'aza-Mitsunobu est également une méthode de synthèse d'iminophosphorane.¹⁴ Cette réaction consiste en la réaction de la triphénylphosphine sur le diéthylazodicarboxylate (DEAD) qui forme intermédiairement une bétaine. Une prototropie (1,3) suivie d'un réarrangement de la bétaine conduit à l'iminophosphorane correspondant.

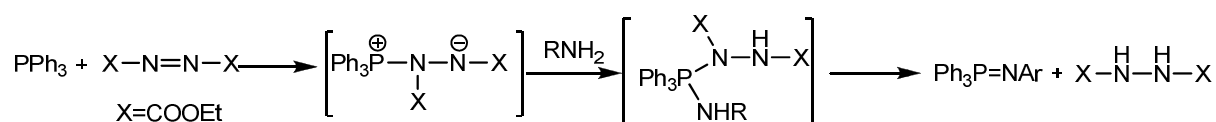


Schéma 6 : Synthèse d'iminophosphorane/méthode d'aza-Mitsunobu

Les iminophosphoranes sont ainsi obtenus en une seule étape avec de bons rendements. Cependant, la méthode reste limitée aux amines pauvres en électrons tels que les sulfonylamide, des amines aromatiques appauvries, l'urée, des cyanamides dont le proton est suffisamment acide pour pouvoir être déprotoner par la DEAD.¹⁵

B. Propriétés de la fonction iminophosphorane

Les iminophosphoranes sont des analogues phosphorés des imines mais aussi les analogues azotés des ylures de phosphore. En effet, il existe deux formes de résonance limites de la fonction iminophosphorane : la première, une forme neutre où la liaison PN est vue comme

¹¹ H. Zimmer, G. Singh, *J. Org. Chem.* **1964**, 29, 1579

¹² C. C. Walker, H. Shechter, *J. Am. Chem. Soc.* **1968**, 90, 5626

¹³ G. Singh, H. Zimmer, *J. Org. Chem.* **1965**, 30, 417

¹⁴ H. J. Niolas, D. Martin, *Tetrahedron Lett.* **1978**, 4031

¹⁵ a) S. Bitter, Y. Assaf, M. Pomerantz, *J. Org. Chem.* **1982**, 47, 99 b) S. Bitter, Y. Assaf, P. Krief, M. Pomerantz, B. T. Ziemnicka, C. G. Smith, *J. Org. Chem.* **1985**, 50, 1712

une véritable double liaison,¹⁶ la deuxième, une forme zwitterionique où la fonction PN est vue comme un yluire.

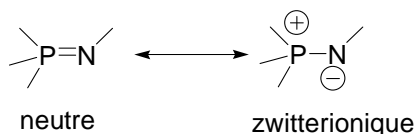


Schéma 7 : Formes de résonance limite de la fonction iminophosphorane

Il est donc nécessaire de s'attarder sur cette liaison pour mieux comprendre sa réactivité avant d'étudier sa chimie de coordination.

B.1. Aspects structuraux

Un grand nombre de données structurales concernant les iminophosphoranes à l'état solide a été collecté. Les plus pertinentes sont la longueur de la liaison PN et les angles autour du phosphore et de l'azote.

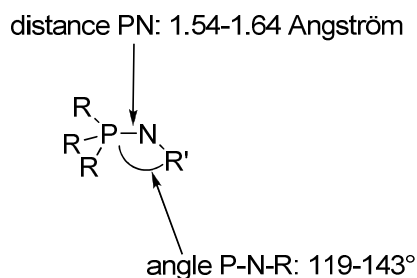


Schéma 8 : Données structurales principales d'un iminophosphorane

La longueur de la liaison PN dans les structures à l'état solide se situe entre 1.54 et 1.64 Å (données CCDC cambridge). Or la somme des rayons covalents de l'azote et du phosphore est de 1.84 Å pour une liaison simple PN et de 1.62 Å pour une liaison double.¹⁷ Les longueurs mesurées expérimentalement concordent donc mieux avec une double liaison.

L'angle P-N-R prend des valeurs allant de 119° à 143° expérimentalement. D'après la théorie VSEPR, l'angle est inférieur à 109° dans la forme zwitterionique (A₂X₂E₂) tandis que dans la forme neutre (A₂X₂E), il est environ de 120°. Là encore, cette observation semble indiquer une double liaison.

¹⁶ K. B. Dillon, F. Mathey, J. F. Nixon, *Phosphorus: the carbon copy*, John Wiley and sons, **1998**

¹⁷ L. Pauling, *Nature of the chemical bond ; 3rd ed.*, Cornell University Press: New York, **1960**

Cependant, la barrière de rotation autour de la liaison PN est très faible. En effet, calculée sur le modèle H_3PNH par des méthodes *ab-initio*, elle vaut $2.1 \text{ kcal mol}^{-1}$ traduisant ainsi une libre rotation autour de la liaison PN.¹⁸

Par conséquent, nous pouvons difficilement conclure sur la nature de la liaison PN simplement sur la base des données structurales.

B.2. Aspects électroniques

Des calculs théoriques (DFT) sur le modèle H_3PNH ont été menés en utilisant la fonctionnelle b3lyp et les bases 6-31+G* pour tous les atomes.¹⁹ Une analyse NBO (Natural Bond Orbitals) a aussi été réalisée.²⁰ Une analyse dans la base des orbitales naturelles ou analyse NBO propose une description localisée de populations qui se rapproche du modèle de Lewis. Elle néglige la stabilisation globale du système par délocalisation des électrons des orbitales liantes ou non liantes, dans les orbitales antiliantes. L'analyse NBO permet ainsi d'obtenir un certain nombre d'informations comme les charges sur les atomes (ici phosphore, carbone et l'azote), le taux d'occupation de l'orbitale liante de symétrie π et l'indice de liaison (indice de Wiberg). Les données obtenues pour la fonction iminophosphorane ont été comparées à celle obtenue pour la fonction imine.

Charges NBO	$ \begin{array}{c} \text{H} \\ \diagup \\ \text{P}=\text{N} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{H} \quad \text{H} \end{array} $	$ \begin{array}{c} \text{H} \\ \diagup \\ \text{C}=\text{N} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{H} \quad \text{H} \end{array} $
	$Q_{\text{P}}=+1.07$ $Q_{\text{N}}=-1.32$	$Q_{\text{C}}=+0.10$ $Q_{\text{N}}=-0.63$
Indice de Wiberg	1.34	2.03
Taux d'occupation $\text{P}\pi$	1.76	1.99

Schéma 9 : Comparaison des données NBO iminophosphorane/imine

Les indices de Wiberg permettent de quantifier l'ordre de liaison à savoir simple (indice=1), double (indice=2) ou nul (indice=0, pas de liaison covalente). Pour l'imine, l'indice observé est de 2.03 et le taux d'occupation de 1.99 ; ce qui confirme la nature de la double liaison C-N. Dans le cas de l'iminophosphorane, l'indice est de 1.34 et le taux d'occupation est de

¹⁸ a) P. Molina, M. Alajarin, C. L. Leonardo, R. M. Claramunt, R. M. Foces, F. H. Cano, J. Catalan, J. L. G. Depaz, J. Elguero, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, 111, 355 b) P. V. Sudhakar, K. Lammertsma, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, 113, 1899 c) D. Gonbeau, G. Pfisterguillouzo, M. R. Mazieres, M. Sanchez, *Can. J. Chem.* **1985**, 63, 3242

¹⁹ L. Boubekeur, *les iminophosphoranes : synthèse, propriétés en coordination et application en catalyse*, thèse de l'Ecole Polytechnique, Palaiseau, **2006**

²⁰ a) J. P. Foster, F. Weinhold, *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, 102, 7211 b) A. E. Reed, L. A. Curtiss, F. Weinhold, *Chem. Rev.* **1988**, 88, 899

1.74 ; ce qui suggère une liaison entre simple et double et le transfert d'une partie de la densité électronique. De plus, les charges calculées sur le phosphore et l'azote vont dans le sens d'une écriture dipolaire de la liaison P-N. La forme zwitterionique apparaît alors la forme la plus appropriée. Ceci rend compte de l'absence de système π réel et de la répartition des charges.

L'analyse NBO a par ailleurs permis de rendre compte de la présence deux paires libres (LP1(N) et LP2(N)) sur l'atome d'azote (taux d'occupation : 1.75) (Schéma 10). L'analyse de la donation montre la délocalisation de ces deux paires libres dans les orbitales σ^* antiliantes de symétrie appropriée ($\sigma^*(\text{P-H})$ et $\sigma^*(\text{N-H})$) (phénomène d'hyperconjugaison négative par interaction π).

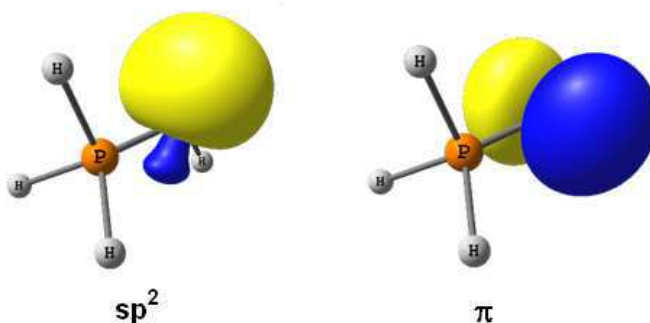


Schéma 10 : Orbitales naturelles LP1(N) et LP2 (N) de l'iminophosphorane H_3PNH

En résumé, il apparaît qu'aucune des deux formes de résonance ne traduit réellement la réalité. Même si la forme zwitterionique décrit correctement la répartition des charges, elle ne rend pas compte de l'hyperconjugaison négative responsable de l'interaction P/N et de la longueur courte de la liaison PN. L'écriture sous la forme neutre est cependant celle qui a été adoptée par l'ensemble de la communauté scientifique et également dans ce manuscrit.

Au final, il est à retenir que les iminophosphoranes sont de forts donneurs σ et π du fait de la présence de deux paires libres sur l'azote ; sans capacité π acceptrice du fait de l'absence de système π réel.

C. Réactivité en chimie organique

C.1. Basicité

Les iminophosphoranes sont des bases assez puissantes, tant du point de vue de leur pKa que de leur potentiel en synthèse organique. Par exemple, l'iminophosphorane, dérivé de l'aniline et de PPh₃, a un pKa de 7.6 alors que l'aniline a un pKa de 4.6. Cette basicité peut être renforcée en substituant le phosphore par des groupements donneurs. La fonctionnalisation permet de moduler le pKa et ainsi l'accès à des super-bases.²¹ Par exemple, Schwesinger et son équipe ont développé une famille d'iminophosphoranes très basiques en substituant le phosphore par des groupes amino (Schéma 11).²²

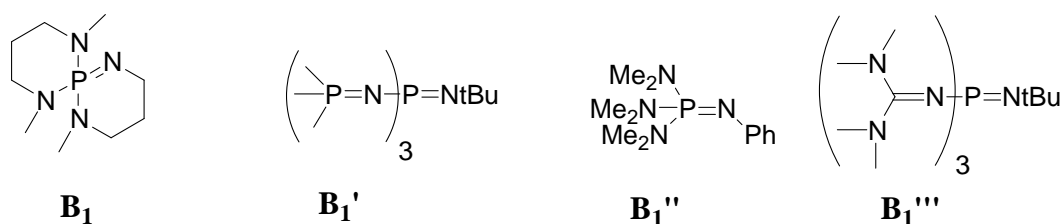


Schéma 11 : Exemples d'iminophosphoranes basiques

L'iminophosphorane **B₁** est par exemple plus basique que la DBU (1,8-diazabicyclo[5.4.0]undec-7-ène) et **B₁'** est la base non chargée la plus forte connue et dont le pKa est comparable à celui du KHMDS (hexaméthylidisilazane de potassium).

D'autres bases fortes portant des groupements guanidines sur le phosphore **B₁'''** ont également été développées récemment afin de proposer une alternative aux dialkylamino (tris(diméthylamino)iminophosphoranes **B₁''**) supposées toxiques.²³

Ces bases ont des basicités au mieux égales à celle des amidures. De plus, contrairement aux amidures, elles sont non chargées (sans contre cation) et conduisent donc par déprotonation à des anions « nus » hautement réactifs. De plus, leur solubilité est importante dans les solvants organiques apolaires et modérée dans les solvants polaires, ce qui rend leur manipulation aisée.

Leur nucléophilie est réduite par l'encombrement. Par conséquent, la sélectivité dans les réactions clés de synthèse organique telles que celle nécessitant une activation basique (cyclopropanation²⁴, oléfination de Julia-Kocienski²⁵, etc) est alors excellente. Ces bases sont

²¹ a) T. Rodima, I. Kaljurand, A. Pihl, V. Maemes, I. Leito, I. A. Koppel, *J. Org. Chem.* **2002**, 67, 1873 b) I. Kaljurand, T. Rodima, A. Pihl, V. Maemes, I. Leito, I. A. Koppel, M. Mishima, *J. Org. Chem.* **2003**, 68, 9988 c) J. Tang, J. Dopke, J. G. Verkade, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, 115, 5015

²² R. Schwesinger, H. Sclemper, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1987**, 26, 1167

²³ A. A. Kolomeitsev, I. A. Koppel, T. Rodima, J. Barten, E. Lork, G. V. Roschenthaler, I. Kaljurand, A. Kutt, I. Koppel, V. Maemets, I. Leito, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, 127, 17656

²⁴ A. Solladié-Cavallo, A. Diep-Vohuule, T. Isarno, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, 37, 1689

aussi des excellents organocatalyseurs utilisés alors par exemple dans les réactions d'aza-Henry²⁶ et d'addition de Michael.²⁷ Des versions chirales ont été développées et récemment utilisés en catalyse de cyclopropanation au cuivre²⁸ et en organocatalyse asymétrique (addition de Michael).²⁹

C.2. Réaction d'aza-Wittig

Parmi les réactions impliquant les iminophosphoranes, la réaction d'aza-Wittig est la plus utilisée. Il s'agit d'une réaction analogue à celle de Wittig pour les ylures de phosphore. Elle fût découverte pour la première fois en 1921 par Staundinger.³⁰

Lors de la réaction, l'attaque nucléophile de l'iminophosphorane sur un dérivé carbonyle (ou thio-carbonylé) suivie de l'élimination d'oxyde de phosphine (ou de thiophosphorane) conduit à l'imine correspondante (Schéma 12).

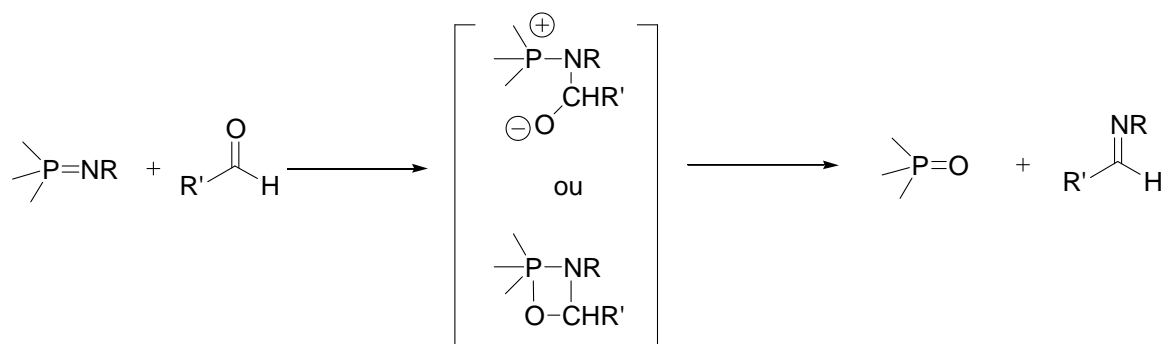


Schéma 12 : Réaction d'aza-Wittig

Etendue à d'autres dérivés carbonyles et thiocarbonyles tels que les isocyanates ($R'N=C=O$) et les thiocyanates ($R'N=C=S$), cette réaction permet de synthétiser des carboimides hétéro-disubstitués ($R'N=C=NR'$). En menant la réaction avec du dioxyde de carbone ou le disulfure de carbone, des isocyanates et des thiocyanates sont également accessibles (Schéma 13).

²⁵ D. A. Alonso, M. Fuensanta, C. Najera, *Eur. J. Org. Chem.* **2006**, 4747

²⁶ N. K. Pahadi, H. Ube, M. Terada, *Tetrahedron Lett.* **2007**, 48, 8700

²⁷ D. Bensa, J. M. Brunel, G. Buono, J. Rodriguez, *Synlett.* **2001**, 715

²⁸ J. M. Brunel, O. Legrand, S. Reymond, G. Buono, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, 121, 5807

²⁹ H. Naka, N. Kanase, M. Veno, Y. Kondo, *Chem. Eur. J.* **2008**, 14, 5267

³⁰ H. Staundinger, A. Hausser, *Helv. Chim. Acta* **1921**, 4, 861

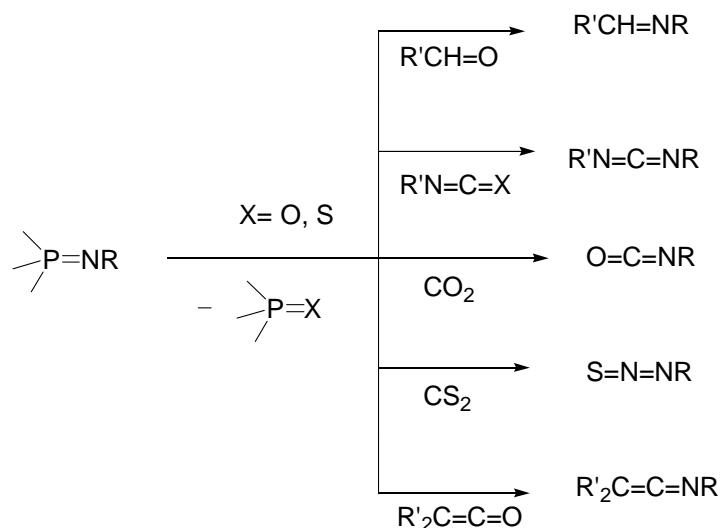
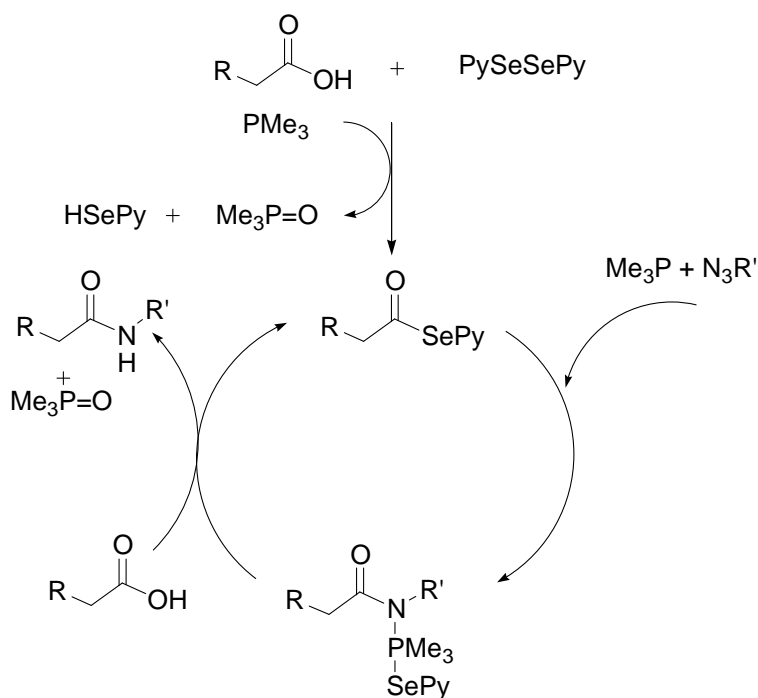


Schéma 13 : Diverses applications de la réaction d'aza-Wittig/ différents substrats

La réaction a récemment été appliquée aux acides carboxyliques. En effet, la réaction entre un acide carboxylique et un iminophosphorane dérivé de la triméthylphosphine catalysé par le 2-2'-dipyridyldisélnide (PySeSePy) a permis d'obtenir efficacement des amides (Schéma 13).³¹



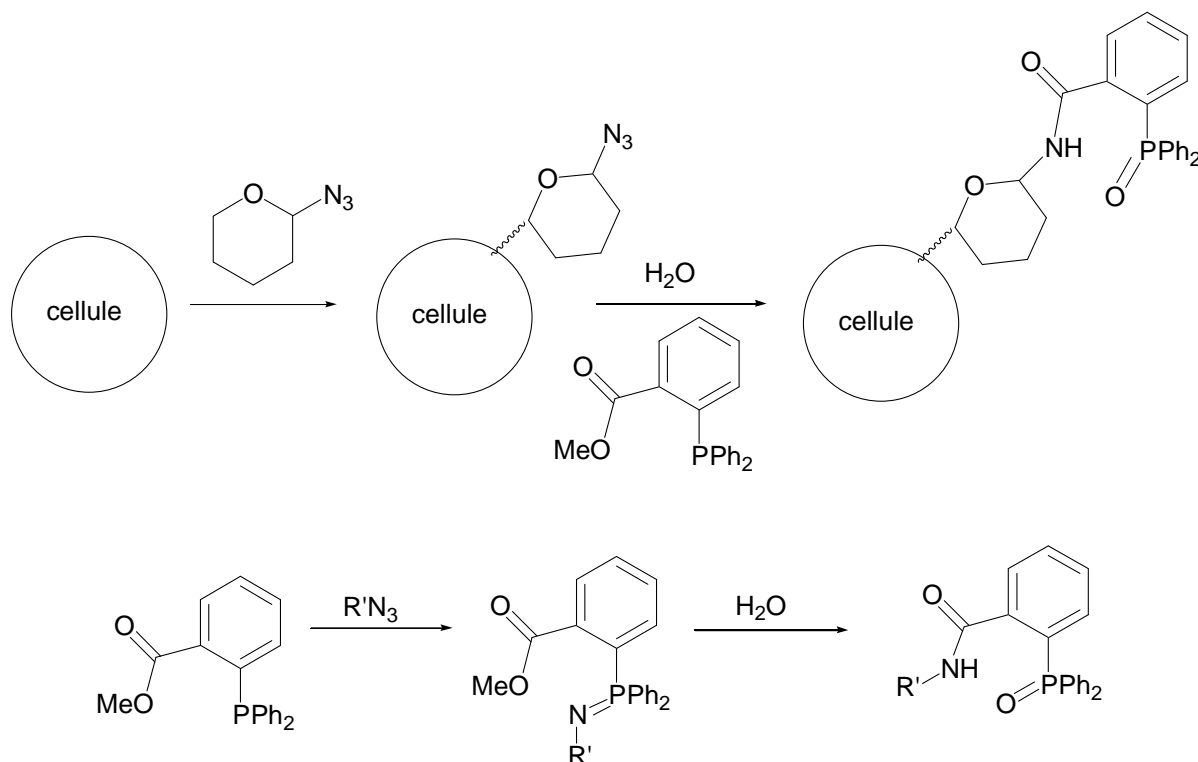
Shéma 14 : Synthèse d'amide à partir d'un iminophosphorane

Comme il a été précédemment évoqué, la réaction d'aza-Wittig s'apparente à celle de Wittig : elle comporte deux étapes de vitesses assez proches mais peu de données expérimentales sont disponibles sur les intermédiaires de cette réaction (bétaine ou oxazaphosphétane). Il a juste été observé dans quelques rares cas, que l'intermédiaire cycle à 4 oxazaphosphétane était le

³¹ J. Burés, M. Martin, J. Felix Urpi, J. Vilarrasa, *J. Org. Chem.* **2009**, 74, 2203

plus stable.³² Cette réaction est communément utilisée pour la synthèse de molécules organiques, en particulier pour la préparation d'hétérocycles azotés.³³

Le protocole couplant la réaction de Staundinger à la réaction d'aza-Wittig est appelé la « ligation de Staundinger » (Schéma 15). Dans cette réaction, l'intermédiaire iminophosphorane n'est pas isolé. L'intérêt est notamment de permettre la formation d'imines sans libérer de molécule d'eau comme c'est le cas dans la méthode classique qui est la condensation d'un aldéhyde et d'une amine.³⁴ Cette réaction de ligation est employée en biochimie. Ainsi, la synthèse d'oxazoles ou de thioazoles à partir d'azidoesters peptidiques stables dans l'eau a été entreprise.³⁵ Le groupe de Saxon a quant à lui tiré profit du caractère inerte des azotures en milieu biologique pour fonctionnaliser des sucres qui par la suite ont été incorporé à la surface des cellules via la formation d'une liaison amide.³⁶ La phosphine étant marquée, cette réaction a permis une reconnaissance ciblée de la cellule par des anticorps et d'autres molécules ciblantes. Une approche similaire a également été utilisée pour la fonctionnalisation de liposomes contenant des terminaisons phosphines par des sucres fonctionnalisés par des azotures.³⁷



³² a) T. Sasaki, S. Egushi, T. Okano, *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, 105, 5912 b) J. Koketsu, Y. Ninomiya, Y. Suzuki, N. Koga, *Inorg. Chem.* **1997**, 36, 694

³³ M. P. Fresneda, P. Molina, *Inorg. Chem.* **2004**, 1

³⁴ V. del Amo, D. Philp, *Org. Lett.* **2009**, 11, 301

³⁵ M. Riedrich, S. Harkal, H. D. Arndt, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, 46, 2701

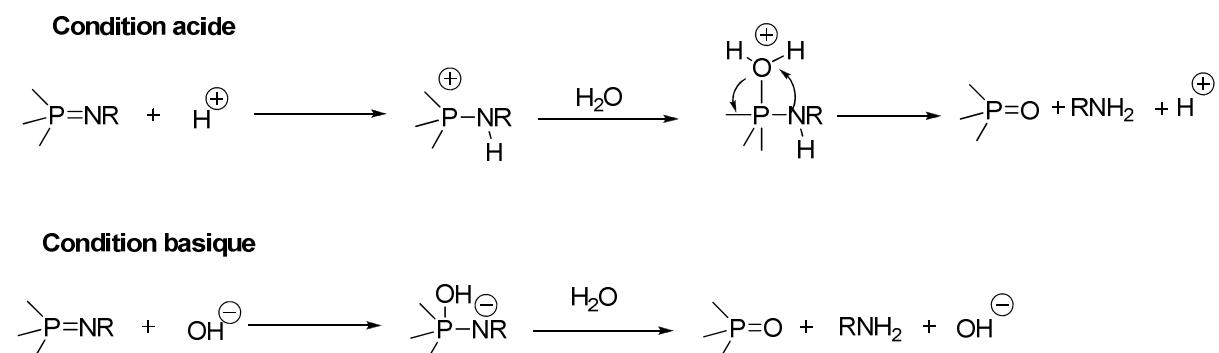
³⁶ E. Saxon, S. J. Luchansky, H. C. Hang, C. Yu, S. C. Lee, C. R. Bertozzi, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, 124, 14893

³⁷ H. Zhang, Y. Ma, X. L. Sun, *Chem. Comm.* **2009**, 3032

Schéma 15 : Application de la réaction de ligation de Staundinger au niveau biologique**C.3. Autres réactivités**

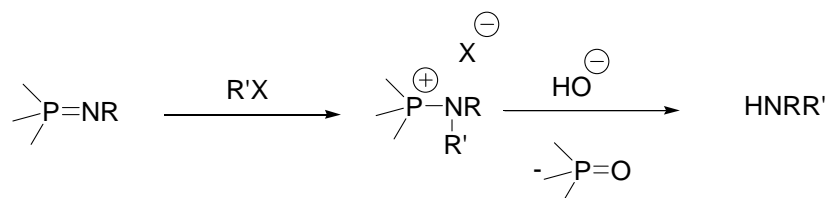
Les iminophosphoranes présentent d'autres réactivités qui méritent d'être mentionnées car elles doivent être prises en compte lors de l'élaboration des ligands.³⁸

Tout d'abord, l'hydrolyse de la fonction iminophosphorane est observée en milieu acide ou basique. En milieu acide, l'hydrolyse se fait par la protonation de l'azote de l'imino-phosphorane suivie de l'attaque nucléophile de l'eau sur le phosphore. En milieu basique, il s'agit de l'attaque de l'hydroxyde directement sur le phosphore (Schéma 16).

**Schéma 16: Hydrolyse de la fonction iminophosphorane en milieu acide et basique**

Contrairement aux aryliminophosphoranes, les alkyiminophosphorane, de basicité plus importante, sont plus susceptibles de s'hydrolyser à l'air pour former l'oxyde de phosphine correspondant.

Les iminophosphoranes peu encombrés peuvent également réagir avec des halogéno-alcanes dans une réaction d'alkylation qui s'explique par la nucléophilie de l'azote de l'imino-phosphorane. Le produit formé est un sel d'aminophosphonium qui après hydrolyse ou réduction par LiAlH_4 conduit à l'amine secondaire correspondant.

**Schéma 17 : Alkylation de la fonction iminophosphorane par des halogéno-alcanes**

³⁸ *Ylides and imines of phosphorus*, Ed. A. William Johnson, Wiley, 1993

Cette réaction a d'ailleurs été exploitée par Hassner et Galle pour la synthèse d'aziridines (Schéma 18).³⁹

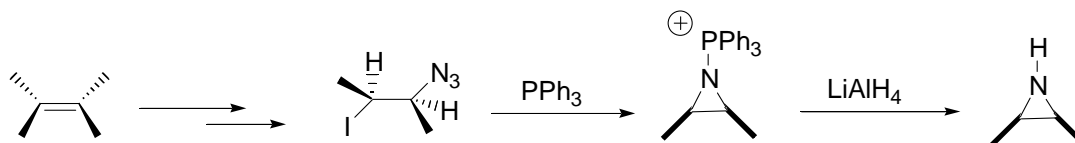


Schéma 18: Synthèse d'aziridines via un sel d'aminophosphonium

Comme les ylures de phosphore, les iminophosphoranes réagissent avec des alcynes. Ainsi, par insertion (1,2) dans la liaison P-N, l'imine possédant un ylure de phosphore en alpha est obtenu.

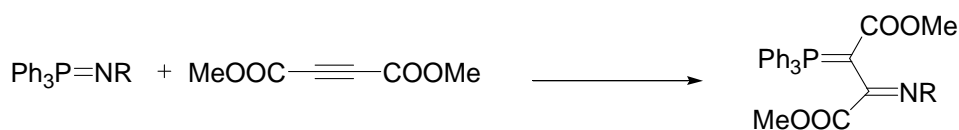


Schéma 19 : réaction d'iminophosphorane avec un alcyne

Ainsi, il est observé que la réactivité des iminophosphoranes est proche de celle des ylures de phosphore et des amidures (conformément à la description NBO).

D. Objectifs du travail

Un des objectifs de cette deuxième partie du travail de thèse était l'élaboration de nouveaux ligands mixtes associant la fonction iminophosphorane à d'autres fonctions telles les phosphines, amines, amidure ou d'autres hétéroéléments.

Une fois la synthèse des ligands mise au point, la coordination à différents métaux de transition a été étudiée.

La réactivité des complexes formés et leur potentiel en catalyse ont également été explorés.

³⁹ A. Hassner, G. W. Brown, W. T. Dawson, J. Jircney, *J. Chem. Soc. Chem. Comm.* **1975**, 641

E. Bibliographie

1. H. Staundinger, J. Meyer, *Helv. Chim. Acta* **1919**, 635
2. a) Y. G. Gololobov, I. N. Zhmurova, L. F. Kasukhin, *Tetrahedron* **1981**, 37, 437 b) Y. G. Gololobov, L. F. Kasukhin, *Tetrahedron* **1992**, 48, 1353
3. W.Q.Tian, Y. A. Wang, *J. Org. Chem.* **2004**, 69, 4299
4. H. Bock, M. Shnolle, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1968**, 7, 636
5. a) M. Alajarin, P. Molina, A. Lopez Lazaro, C. Foces, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1997**, 36, 67 b) C. Widauer, H. Grützmacher, I. Shevchenko, V. Gramlich, *Eur. J. Inorg. Chem.* **1999**, 1659
6. a) P. Molina, C. Lopez Leonardo, J. LlamasBotia, C. Foces, C. Fernandez-Castano, *Tetrahedron*, **1996**, 52, 9629 b) G. L. Hillhouse, B. L. Haymore, *J. Organomet. Chem.* **1978**, 162, C23-C26 c) G. L. Hillhouse, G. V. Goeden, B. L. Haymore, *Inorg. Chem.* **1982**, 21, 2064
7. a) J. R. Goerlich, M. Farkens, A. Fischer, P. G. Jones, R. Schmutzler, Z. Anorg. Allg. Chem. **1994**, 620, 707 b) R. Rudert, J. Buschmann, P. Luger, D. Gregson, G. Trummlitz, *Acta Crystallogr., Sect. C: Cryst. Struct. Commun.* **1988**, 44, 1083
8. a) A. V. Kirsanov, *Isv. Akad. Nauk. SSSR* **1950**, 426 b) I. N. Zhmurova, A. V. Kirsanov, *J. Gen. Chem. USSR* **1961**, 31, 3440 c) I. N. Zhmurova, A. V. Kirsanov, *J. Gen. Chem. USSR* **1962**, 32, 2540 d) I. N. Zhmurova, A. V. Kirsanov, *J. Gen. Chem. USSR* **1963**, 33, 1004
9. L. Horner, H. Oediger, *Annalen Der Chemie-Justus Liebigs* **1959**, 627, 142
10. H. Zimmer, G. Singh, *J. Org. Chem.* **1963**, 28, 483
11. H. Zimmer, G. Singh, *J. Org. Chem.* **1964**, 29, 1579
12. C. C. Walker, H. Shechter, *J. Am. Chem. Soc.* **1968**, 90, 5626
13. G. Singh, H. Zimmer, *J. Org. Chem.* **1965**, 30, 417
14. H. J. Niolas, D. Martin, *Tetrahedron Lett.* **1978**, 4031
15. a) S. Bitter, Y. Assaf, M. Pomerantz, *J. Org. Chem.* **1982**, 47, 99 b) S. Bitter, Y. Assaf, P. Krief, M. Pomerantz, B. T. Ziemnicka, C. G. Smith, *J. Org. Chem.* **1985**, 50, 1712
16. K. B. Dillon, F. Mathey, J. F. Nixon, *Phosphorus: the carbon copy*, John Wiley and sons, **1998**
17. L. Pauling, *Nature of the chemical bond ; 3rd ed.*, Cornell University Press: New York, **1960**
18. a) P. Molina, M. Alajarin, C. L. Leonardo, R. M. Claramunt, R. M. FocesFoces, F. H. Cano, J. Catalan, J. L. G. Depaz, J. Elguero, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, 111, 355 b) P. V. Sudhakar, K. Lammertsma, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, 113, 1899 c) D. Gonbeau, G. Pfisterguillouzo, M. R. Mazieres, M. Sanchez, *Can. J. Chem.* **1985**, 63, 3242
19. L. Boubekour, *les iminophosphoranes : synthèse, propriétés en coordination et application en catalyse*, thèse de l'Ecole Polytechnique, Palaiseau, **2006**
20. a) J. P. Foster, F. Weinhold, *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, 102, 7211 b) A. E. Reed, L. A. Curtiss, F. Weinhold, *Chem. Rev.* **1988**, 88, 899
21. a) T. Rodima, I. Kaljurand, A. Pihl, V. Maemes, I. Leito, I. A. Koppel, *J. Org. Chem.* **2002**, 67, 1873 b) I. Kaljurand, T. Rodima, A. Pihl, V. Maemes, I. Leito, I. A. Koppel, M. Mishima, *J. Org. Chem.* **2003**, 68, 9988 c) J. Tang, J. Dopke, J. G. Verkade *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, 115, 5015
22. R. Schwesinger, H. Sclemper, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1987**, 26, 1167

23. A. A. Kolomeitsev, I. A. Koppel, T. Rodima, J. Barten, E. Lork, G. V. Roschenthaler, I. Kaljurand, A. Kutt, I. Koppel, V. Maemets, I. Leito, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, 127, 17656
24. A. Solladié-Cavallo, A. Diep-Vohuule, T. Isarno, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, 37, 1689
25. D. A. Alonso, M. Fuensanta, C. Najera, *Eur. J. Org. Chem.* **2006**, 4747
26. N. K. Pahadi, H. Ube, M. Terada, *Tetrahedron Lett.* **2007**, 48, 8700
27. D. Bensa, J. M. Brunel, G. Buono, J. Rodriguez, *Synlett*, **2001**, 5, 715
28. J. M. Brunel, O. Legrand, S. Reymond, G. Buono, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, 121, 5807
29. H. Naka, N. Kanase, M. Veno, Y. Kondo, *Chem. Eur. J.* **2008**, 14, 5267
30. H. Staundinger, A. Hausser, *Helv. Chim. Acta* **1921**, 4, 861
31. J. Burés, M. Martin, J. Felix Urpi, J. Vilarrasa, *J. Org. Chem.* **2009**, 74, 2203
32. a) T. Sasaki, S. Egushi, T. Okano, *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, 105, 5912 b) J. Koketsu, Y. Ninomiya, Y. Suzuki, N. Koga, *Inorg. Chem.* **1997**, 36, 694
33. M. P. Fresneda, P. Molina, *Inorg. Chem.* **2004**, 1
34. V. del Amo, D. Philp, *Org. Lett.* **2009**, 11, 301
35. M. Riedrich, S. Harkal, H. D. Arndt, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, 46, 2701
36. E. Saxon, S. J. Luchansky, H. C. Hang, C. Yu, S. C. Lee, C. R. Bertozzi, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, 124, 14893
37. H. Zhang, Y. Ma, X. L. Sun, *Chem. Comm.* **2009**, 3032
38. *Ylides and imines of phosphorus*, Ed. A. William Johnson, Wiley, **1993**
39. A. Hassner, G. W. Brown, W. T. Dawson, J. Jirney, *J. Chem. Soc. Chem. Comm.* **1975**, 641

CHAPITRE I:
Nouvelle stratégie de synthèse de ligands mixtes
iminophosphorane et
coordination

A. Introduction

L'emploi de ligands multidentés fonctionnalisés par au moins une fonction iminophosphorane s'est largement développé lors de cette dernière décennie. Ceci tient à leur capacité à coordonner une large gamme de métaux de transition et aux applications de ces complexes en catalyse.

De nombreux ligands, dérivés de la diphenylphosphinéméthane (DPPM) où la fonction iminophosphorane a été introduite soit par la méthode de Staundinger soit par celle de Kirsanov, ont été décrits. Par exemple, des ligands mixtes phosphine-iminophosphorane de type **A** ont été synthétisés en utilisant un seul équivalent d'azoture (méthode de Staudinger).¹ L'équipe de Cavell est l'une des premières à s'intéresser à ces ligands et à étudier leur chimie de coordination. Le ligand **A**₂ a par exemple été coordonné au titane(IV) et au palladium(III).

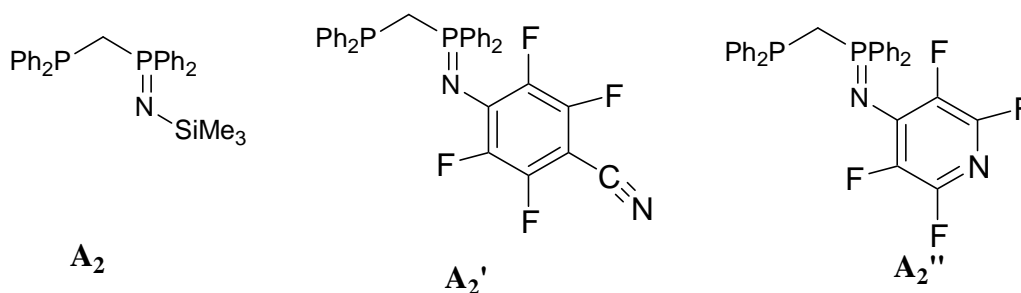


Schéma 1 : Exemples de ligands phosphine-iminophosphoranes

Les dérivés **A**₂' et **A**₂'' ont été développés par l'équipe de Cadierno. Différents complexes η^6 -arène-ruthénium du dérivé **A**₂'' ont été préparés² et utilisés en catalyse d'hydrogénation par transfert d'hydruire.³ Il s'est avéré que les propriétés électroniques et l'encombrement de l'arène influençaient le TOF (Turn Over Frequency) de la réaction.

Des dérivés bis(iminophosphorane)méthane **B** ont été également préparés facilement.⁴

¹ a) K. V. Katti, R. G. Cavell, *Inorg. Chem.* **1989**, 28, 413 b) K. V. Katti, R. J. Bachelor, F. W. B. Einstein, R. G. Cavell, *Inorg. Chem.* **1990**, 29, 808

² a) V. Cadierno, J. Diez, P. Crochet, S. E. Garcia-Garrido, S. Garcia-Granda, J. Gimeno, *Dalton Trans.* **2002**, 1465 b) V. Cadierno, J. Diez, J. Garcia-Alvarez, J. Gimeno, *Chem. Commun.* **2004**, 1820 c) V. Cadierno, J. Diez, J. Garcia-Alvarez, J. Gimeno, *Organometallics* **2008**, 27, 1809

³ V. Cadierno, P. Crochet, J. Garcia-Alvarez, S. E. Garcia-Garrido, J. Gimeno, *J. Organomet. Chem.* **2002**, 663, 32

⁴ a) K. Aparna, R. P. K. Babu, R. McDonald, R. G. Cavell, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, 38, 1483 b) R. P. K. Babu, R. McDonald, S. A. Decker, M. Klobukowski, R. G. Cavell, *Organometallics* **1999**, 18, 4226 c) R. G. Cavell, R. P. K. Babu, A. Kasani, R. McDonald, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, 121, 5805 d) K. Aparna, R. G. Cavell, M. Ferguson, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, 122, 726 e) R. P. K. Babu, K. Aparna, R. McDonald, R. G. Cavell, *Inorg. Chem.* **2000**, 39, 4981 f) K. Aparna, R. McDonald, R. P. K. Babu, R. G. Cavell, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **2001**, 40, 4400 g) R. G. Cavell, R. P. K. Babu, K. Aparna, *J. Organomet. Chem.* **2001**, 617-618, 158 h) N. D. Jones, G. Lin, R. A. Gossage, R. MacDonald, R. G. Cavell,

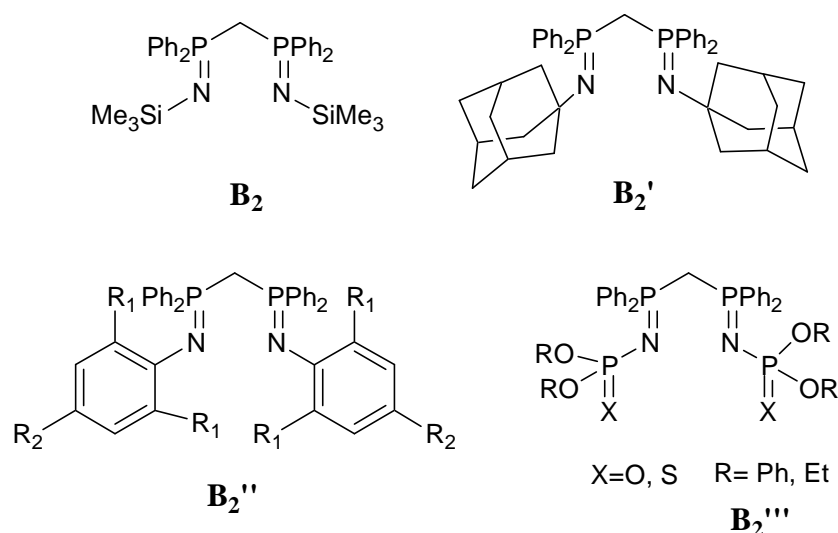


Schéma 2 : Exemples de bis(iminophosphorane)méthane

Du fait de la présence des deux phosphores pentavalents, l'acidité des protons méthyléniques est augmentée ce qui permet une déprotonation aisée pour accéder aux dérivés mono- et dianioniques. Ainsi, les dérivés bis(iminophosphorane)méthane monoanionique et dianionique des ligands **B₂**^{4a,4e} et **B₂'**^{4b} ont été développés conjointement par l'équipe de Cavell et de Stephan.⁵ Leur coordination à différents métaux a été menée à bien.

Des complexes carbéniques ont été ainsi synthétisés soit par réaction du ligand neutre sur un précurseur à ligands basiques, soit par réaction entre le ligand dianionique et un précurseur dichloré soit par coordination du ligand monoanionique puis la déprotonation dans la sphère de coordination. L'ensemble de ces méthodes a permis l'accès soit à des complexes carbéniques pinceurs, soit dans certains cas à des complexes carbéniques pontants où le carbone central est lié à deux centres métalliques (Schéma 3).

Organometallics **2003**, 22, 2832 i) G. Lin, N. D. Jones, R. McDonald, R. G. Cavell, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **2003**, 42, 4054

⁵ C. M. Ong, D. W. Stephan, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, 121, 2939

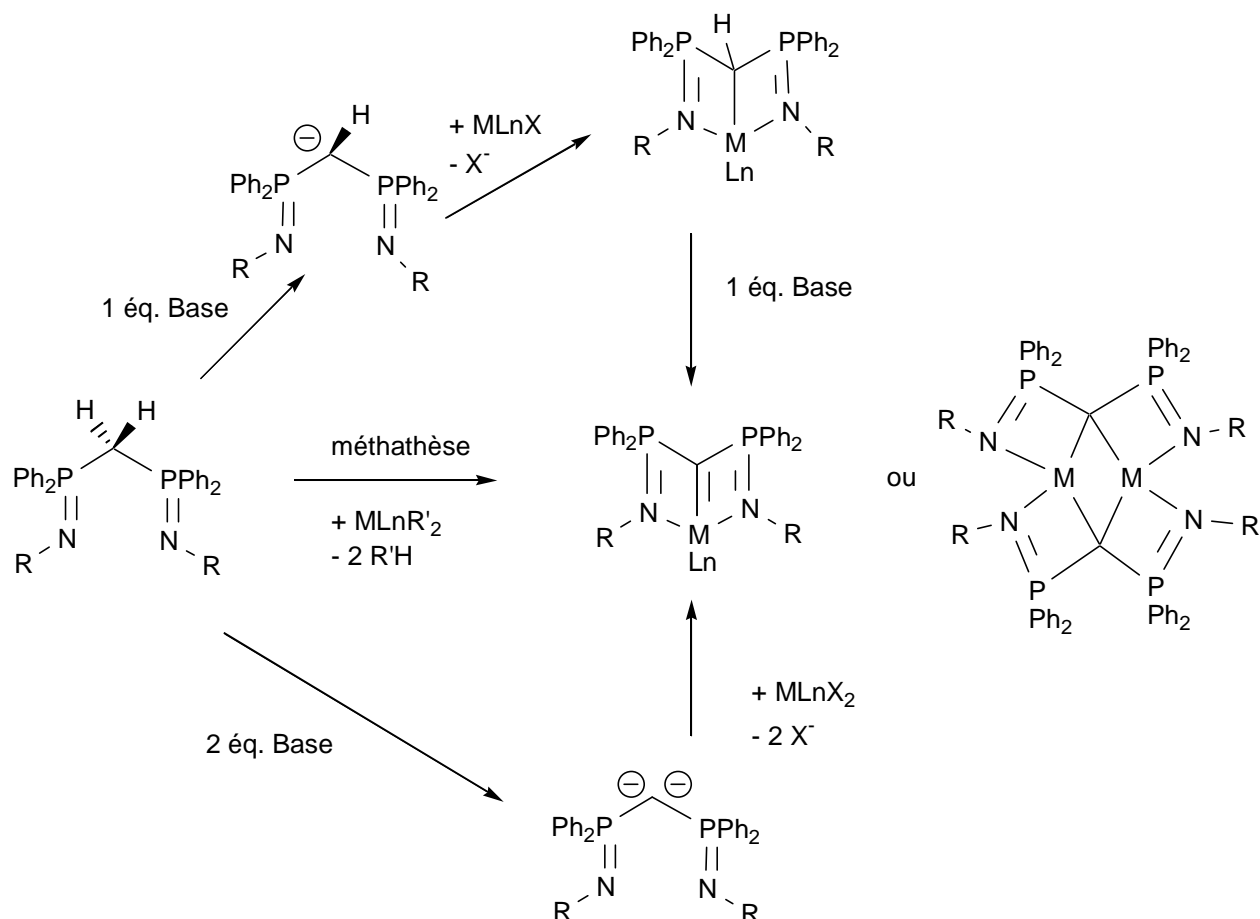


Schéma 3 : Synthèse de complexes carbéniques

Ces méthodes de synthèse ont pu être réalisées avec des métaux du groupe III (samarium(III))^{4d}, du groupe IV⁶ (zirconium(IV),^{4b,4f} le titane(IV),^{4c} l'hafnium^{4g}), du groupe VI⁷, du groupe VIII⁸, du groupe IX⁹ et du groupe X (platine).^{4h,4i} Les complexes du groupe XI sont rares et seul un exemple existe dans la littérature.¹⁰ Par ailleurs, des complexes d'aluminium¹¹, du plomb et de l'étain ont été isolés.¹²

Les dérivés bis(iminophosphorane)méthane monoanionique et dianionique du ligand **B₂'**, mis au point par Hitchcock et Hill, ont été coordonnés aux métaux du groupe X tels que le

⁶ R. P. K. Babu, R. McDonald, R. G. Cavell, *Organometallics* **2000**, 19, 3462

⁷ a) K. Aparna, R. McDonald, R. G. Cavell, *Chem. Comm.* **1999**, 1993 b) K. Aparna, R. McDonald, M. Ferguson, R. G. Cavell, *Organometallics* **1999**, 18, 4241 c) M. Spichy, K. J. Kulicke, M. Neuburger, S. Schaffner, J. F. K. Mueller, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2008**, 5024 d) W. P. Leung, C. W. So, J. Z. Wang, T. C. W. Mak, *Chem. Comm.* **2003**, 248

⁸ a) V. Cadierno, J. Diez, J. Garcia-Alvarez, J. Gimeno, M. J. Calhorda, L. F. Veiros, *Organometallics* **2004**, 23, 2421 b) V. Cadierno, J. Diez, J. Garcia-Alvarez, J. Gimeno, *J. Organomet. Chem.* **2005**, 690, 2087 c) V. Cadierno, J. Garcia-Alvarez, J. Gimeno, *Organometallics* **2005**, 24, 2801 d) V. Cadierno, J. Garcia-Alvarez, J. Gimeno, J. Rubio-Garcia, *J. Organomet. Chem.* **2005**, 690, 5856

⁹ a) M. Fang, N. D. Jones, R. Lukowski, J. Tjathas, M. J. Ferguson, R. G. Cavell, *Angew. Chem. Ed. Int.* **2006**, 45, 3097 b) M. Fang, N. D. Jones, K. Friesen, G. Lin, M. J. Ferguson, R. McDonald, R. Lukowski, R. G. Cavell, *Organometallics* **2009**, 28, 1652

¹⁰ T. K. Panda, P. W. Roesky, P. Larsen, C. Wickleder, *Inorg. Chem.* **2006**, 45, 7503

¹¹ a) K. Aparna, R. McDonald, M. Ferguson, R. G. Cavell, *Organometallics* **1999**, 18, 4241 b) K. Aparna, R. McDonald, R. G. Cavell, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, 122, 9314

¹² W. P. Leung, Z. X. Wang, H. W. Li, T. C. W. Mak, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, 40, 1483

palladium(II) et le platine(II).¹³ L'équipe de Cadierno a par ailleurs développé les dérivés bis(iminophosphorane)méthanure du type **B₂'** et étudié leur coordination au ruthénium.¹⁴

Une grande variété des ligands de type **A** et **B** ont été développés par la suite.¹⁵

Les dérivés bis(iminophosphorane)méthanure monoanionique et dianionique du type **B** ont été utilisés pour la préparation de différents catalyseurs valorisés par exemple en oligomérisation/polymérisation de l'éthylène (nickel (II))¹⁶, en polymérisation de lactide par ouverture du cycle (yttrium (III), néodyme (III))¹⁷ et en catalyse d'hydroamination/cyclisation (yttrium(III), lanthane(III)).¹⁸ Une récente revue résume la chimie de coordination de ces ligands.¹⁹

A partir de la DPPM, des ligands tridentes et tétradentes ont été aussi développés. Le ligand **C₂** a été par exemple décrit et coordonné au nickel(II) et au cobalt(II). Les complexes isolés ont été alors utilisés en catalyse de dimérisation de l'éthylène.²⁰ Le ligand **D₂** a été développé au laboratoire et coordonné au ruthénium.²¹ Le ligand **E₂** (présenté dans le chapitre III de cette partie) a été aussi développé.²²

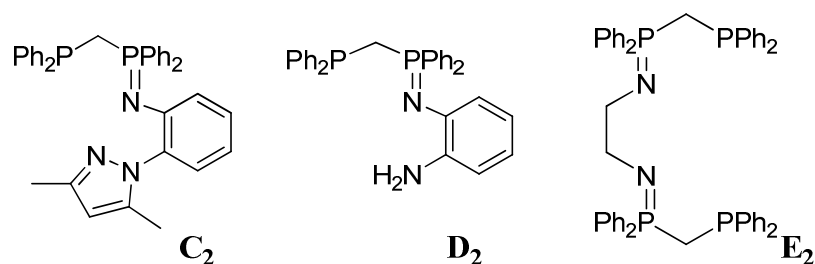


Schéma 4 : Exemple de ligands tridentes dérivé de la DPPM

D'autres ligands mixtes iminophosphorane/phosphine ont été développés. Par exemple, le ligand **F₂** a été synthétisé à partir de la diphénylphosphineéthane (DPPE). Le ligand **G₂** a été

¹³ M. S. Hill, P. B. Hitchcock, *Polyhedron* **2007**, 26, 1245

¹⁴ V. Cadierno, J. Diez, J. Garcia-Alvarez, J. Gimeno, *Organometallics* **2005**, 24, 2801

¹⁵ Voir par exemple a) L. Boubekeur, L. Ricard, N. Mézailles, P. Le Floch, *Organometallics* **2005**, 24, 1065 b) M. Demange, L. Boubekeur, A. Auffrant, N. Mézailles, L. Ricard, X. Le Goff, P. Le Floch, *New J. Chem.* **2006**, 30, 1745 c) T. Cantat, N. Mézailles, A. Auffrant, P. Le Floch, *Dalton Trans.* **2008**, 1957.

¹⁶ a) S. Al-Benna, M. J. Sarsfield, M. Thornton-Pett, D. L. Ormsby, P. J. Maddox, P. Brès, M. Bochmann, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **2000**, 4247 b) R. G. Cavell, K. Aparna, R. P. K. Babu, Q. Y. Wang, *J. Mol. Catal. A-Chem.* **2002**, 189, 137 c) C. Klemp, A. Buchard, R. Houdard, A. Auffrant, N. Mézailles, X. F. Le Goff, L. Ricard, L. Saussine, L. Magna, P. Le Floch, *New J. Chem.* **2009**, 33, 1748

¹⁷ a) M. T. Gamer, M. Rastätter, P. W. Roesky, A. Steffens, M. Glanz, *Chem. Eur. J.* **2005**, 11, 3165 b) M. T. Gamer, P. W. Roesky, I. Palard, M. Le Hellaye, S. M. Guillaume, *Organometallics* **2007**, 26, 651 c) A. Buchard, R. H. Platel, A. Auffrant, X. F. Le Goff, C. K. Williams, P. Le Floch, *Organometallics*, **2010**, 29, 2892

¹⁸ a) M. Rastätter, A. Zulys, P. W. Roesky, *Chem. Commun.* **2006**, 874 b) T. K. Panda, A. Zulys, M. T. Gamer, P. W. Roesky, *Organometallics* **2005**, 24, 2197 b) T. K. Panda, A. Zulys, M. T. Gamer, P. W. Roesky, *J. Organomet. Chem.* **2005**, 690, 5078-5089 c) M. Rastätter, A. Zulys, P. W. Roesky, *Chem. Eur. J.* **2007**, 13, 3606

¹⁹ T. K. Panda, P. W. Roesky, *Chem. Soc. Rev.* **2009**, 38, 2782

²⁰ C. Zhang, W. H. Sun, Z. X. Wang, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2006**, 4895

²¹ L. Boubekeur, S. Ulmer, L. Ricard, N. Mézailles, P. Le Floch, *Organometallics* **2006**, 25, 315

²² a) A. Buchard, B. Komly, A. Auffrant, X. F. Le Goff, P. Le Floch, *Organometallics* **2008**, 27, 4380 b) A. Buchard, H. Heuclin, A. Auffrant, X. F. Le Goff, P. Le Floch, *Dalton Trans.* **2009**, 1656 c) A. Buchard, E. Payet, A. Auffrant, X. F. Le Goff, P. Le Floch, *New J. Chem.* **2010**, sous presse

obtenu par ortholithiation des dérivés $\text{PPh}_3=\text{NR}$ ($\text{R}=\text{alkyle}$).²³ Ces ligands ont été coordonnés au nickel et leurs complexes isolés ont été valorisés en dimérisation de l'éthylène.²⁴

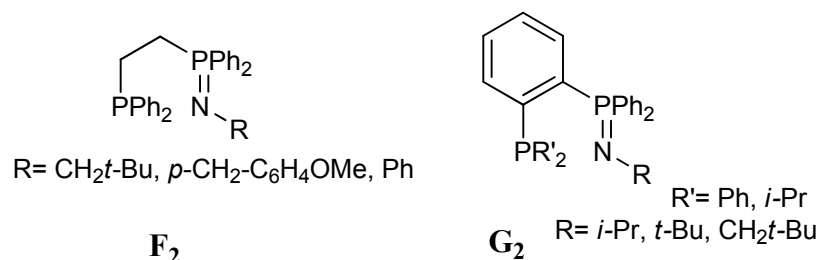


Schéma 5 : Autres exemples de ligands mixte iminophosphorane/phosphine

D'autres ligands associant la fonction iminophosphorane à des groupements fonctionnels autres qu'une phosphine ont été développés. En 2003, les ligands mixtes iminophosphoranes/amine **H₂** d'une part et iminophosphorane/thioéther **I₂** d'autre part ont été développés et leurs complexes du palladium ont été isolés.²⁵ Le ligand mixte iminophosphorane/imine **J₂** a été développé par l'équipe de Stephan et sa coordination au nickel(II) et palladium(II) a été menée à bien.²⁶

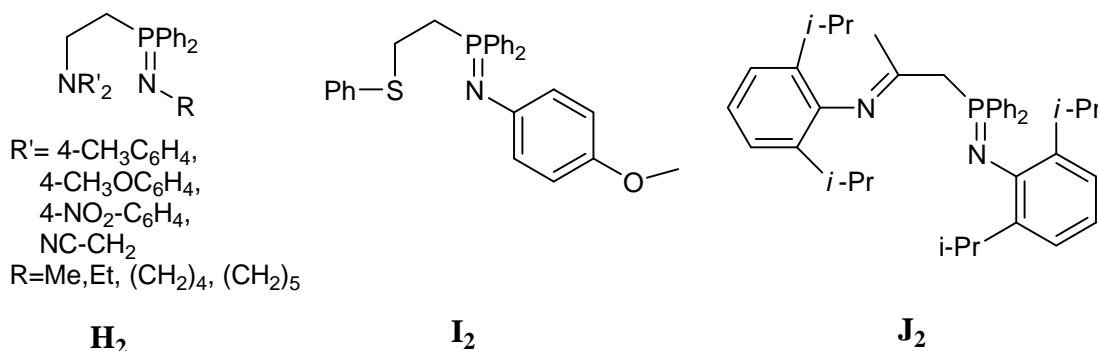


Schéma 6 : Exemple de ligands mixtes iminophosphoranes/amine et /thioéther

Récemment, l'équipe de Stephan a synthétisé deux ligands portant une fonction iminophosphorane et un bras hémilabile éther ou thioéther **L₂**.²⁷ Leur coordination au titane(IV) a conduit à des complexes efficaces en polymérisation de l'éthylène.

²³ L. Boubekur, L. Ricard, N. Mézailles, M. Demange, A. Auffrant, P. Le Floch, *Organometallics* **2006**, 25, 3091

²⁴ A. Buchard, A. Auffrant, C. Klemp, L. Vu-Do, L. Boubekur, X. F. Le Goff, P. Le Floch, *Chem. Commun.* **2007**, 1502

²⁵ M. Alajarin, C. Lopez Leonardo, P. Llamas-Lorente, D. Bautista, P. G. Jones, *Dalton Trans.* **2003**, 426

²⁶ J. B. Masuda, P. Wei, D. W. Stephan, *Dalton Trans.* **2003**, 3500

²⁷ K. Yadav, J. S. J. McCahill, G. Bai, D. W. Stephan, *Dalton Trans.* **2009**, 1636

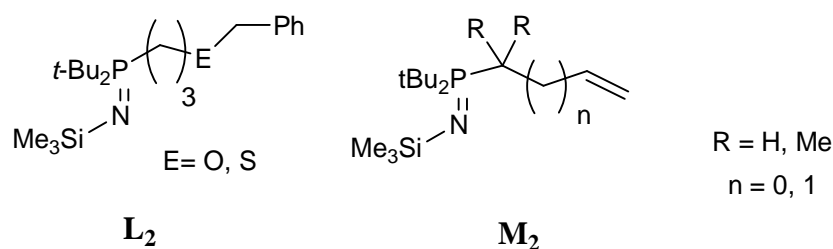


Schéma 7 : Exemple de ligands mixtes iminophosphorane/éther, /thioéther, /oléfine

Cette équipe a aussi développé le ligand mixte iminophosphorane/oléfine **M₂** et étudié sa coordination à différents précurseurs de titane(IV) CpTiCl₃ (Cp= C₅H₅, C₅Me₅, ou C₅H₄CH₂CH=CH). Dans les complexes où Cp= C₅H₅, C₅Me₅, la double liaison n'interagit pas avec le titane(IV) : complexe **1**. Cependant, quand le cyclopentadiényle du complexe porte une fonction alcène (C₅H₄CH₂CH=CH), une métathèse des doubles liaisons a lieu et conduit à la formation d'un nouveau complexe **2**.

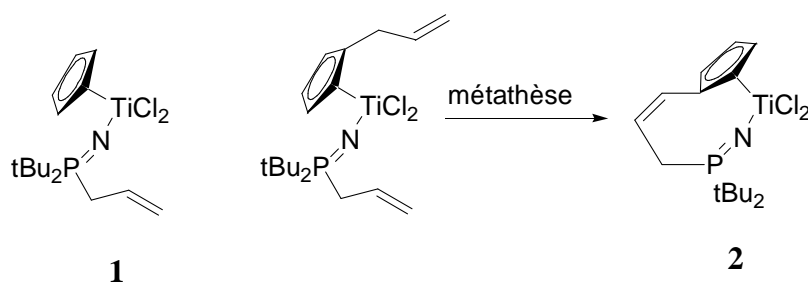


Schéma 8 : Réactivité de l'oléfine avec les complexes de titane

En 2005 et 2006, l'équipe de Zhang a mis au point la synthèse des ligands mixtes ortho-phénylène iminophosphorane/éther **N₂** et alcool **O₂** à partir de produits commerciaux. Ils ont été coordonnés au titane et les complexes de **N₂** ont utilisés en catalyse de polymérisation d'éthylène.²⁸

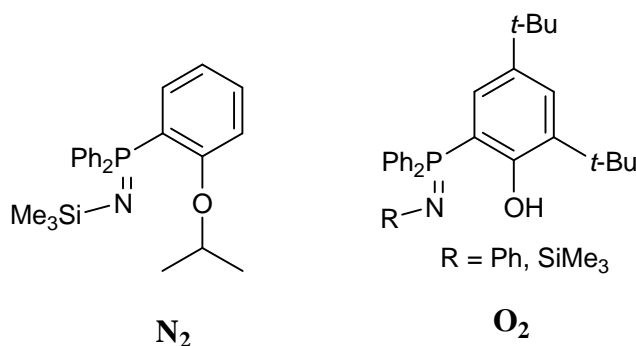


Schéma 9 : Ligands mixtes iminophosphorane/éther et /alcool ortho-phénylène

²⁸ a) C. H. Qi, S. B. Zhang, J. H. Sun, *J. Organomet. Chem.* **2005**, 690, 3946 b) C. G. Qi, S. B. Zhang, *J. Organomet. Chem.* **2006**, 691, 1154

Comme le montre cette introduction, les ligands associant iminophosphoranes et hétéroatomes autres que du phosphore sont encore en nombre limité. C'est pourquoi nous avons voulu développer des ligands de cette famille.

B. Synthèse des ligands

Pour ce faire, nous avons encore cherché à privilégier des voies de synthèses faciles et rapides. Initialement, l'objectif était de préparer des dérivés mixtes (PN, X) X = S, O, ... par ortholithiation d'iminophosphorane selon la méthode développée précédemment au laboratoire.²³

Le comportement des iminophosphoranes diffère de celui de l'oxyde de triphénylphosphine et de celui du thiotriphénylphosphorane pour lesquels l'addition d'un alkylolithium ou d'un organomagnésien conduit à des dérivés diphénylphosphinoalkyl (*Schéma 10*).²⁹ Les dérivés organométalliques diphénylphosphinoalkyllithium et diphénylphosphinoalkylmagnésium ainsi obtenus ont été piégés par différentes chlorophosphines³⁰ ou directement liés à des centres métalliques tels que l'or(I) et le mercure(II).³¹

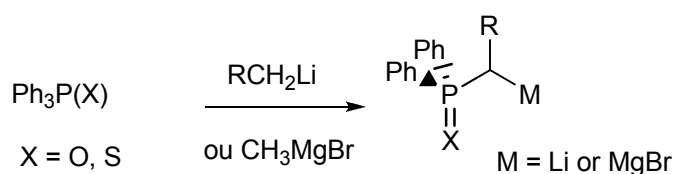


Schéma 10: Réaction des oxydes de phosphines/thiophosphoranes vis-à-vis d'alkylolithium et de Grignard

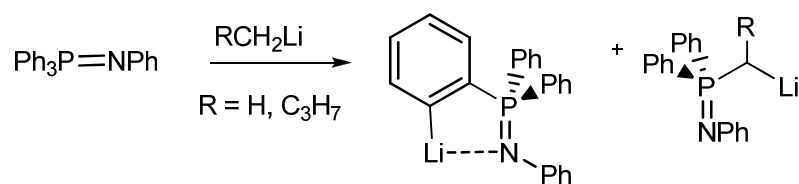
Dans le cas des iminophosphoranes, cette réactivité n'a été observée qu'une fois. Stuckwisch décrit en effet, la présence de la diphénylalkylphosphine N-phénylimide métallé comme produit secondaire lors de la déprotonation de $\text{PPh}_3=\text{NPh}$.³²

²⁹ a) D. Seyferth, J. K. Heeren, D. E. Welch, *J. Am. Chem. Soc.* **1963**, 85, 642 b) D. Seyferth, D. E. Welch, J. K. Heeren, *J. Am. Chem. Soc.* **1964**, 86, 1100 c) D. Seyferth, D. E. Welch, *J. Organomet. Chem.* **1964**, 2, 1

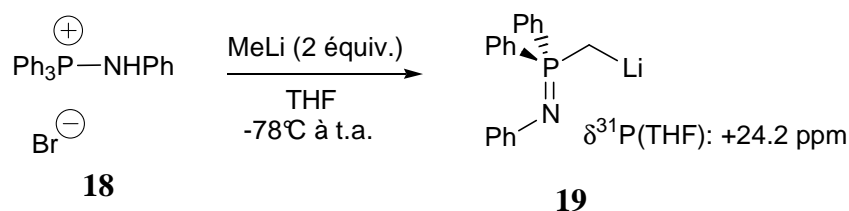
³⁰ S. O. Grim, L. C. Stek, J. D. Mitchell, *Z. Naturforsch., B: Chem. Sci.* **1980**, 35, 832

³¹ J. P. Fackler, E. Galarza, G. Garzon, A. M. Mazany, H. H. Murray, M. A. R. Omary, R. Raptis, R. J. Staples, W. E. Van Zyl, S. N. Wang, *Inorg. Synth.* **2002**, 33, pp 171-180

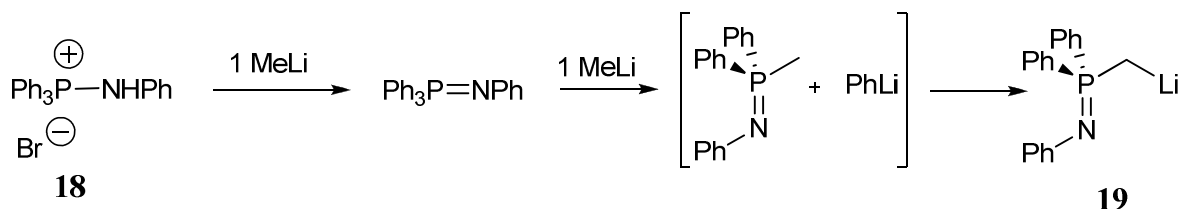
³² C. G. Stuckwisch, *J. Org. Chem.* **1976**, 41, 1173

**Schéma 11: Exemple de la littérature**

Dans notre cas, l'addition à froid de deux équivalents de méthyllithium à une suspension du sel d'aminophosphonium $[\text{PPh}_3\text{NHP}]^+ [\text{Br}]^-$ **18** dans le THF a conduit à un seul signal (singulet) à +24.2 ppm en RMN du phosphore dans la zone correspondante aux produits d'ortholithiation.²³ Cependant, la RMN du proton réalisée dans le THF- d^8 montre un large singulet à -0.11 ppm intégrant pour 2 et la présence de seulement deux phényles sur le phosphore. Ceci met en évidence le départ d'un groupement phényle et indique la formation de **19** (Schéma 12). La caractérisation complète de ce nouveau produit menée dans le THF- d^8 s'est avérée conforme à celle du dérivé anionique obtenu de la lithiation de $\text{PPh}_2\text{Me}=\text{NPh}$.³³

**Schéma 12 : Synthèse du dérivé lithié 19**

La réaction peut se décomposer en trois étapes. D'abord la formation de l'iminophosphorane $\text{PPh}_3=\text{NPh}$ avec le premier équivalent de MeLi, puis le déplacement d'un phényle par le deuxième équivalent de MeLi pour former intermédiairement $\text{PPh}_2\text{Me}=\text{NPh}$ et enfin la déprotonation (α -métallation) de ce dernier par le PhLi formé *in-situ* pour conduire au dérivé lithié **19** (Schéma 13).

**Schéma 13 : Déplacement d'un phényle par un méthyl**

Il est à noter que la formation de **19** dépend des conditions expérimentales. En effet, l'utilisation du *n*-BuLi a conduit à deux produits : le produit ortholithié et le produit

³³ G. R. Gomez, I. Fernandez, F. L. Ortiz, R. D. Price, M. G. Davidson, M. F. Mahon, J. A. K. Howard, *Organometallics* **2007**, 26, 514

correspondant au déplacement d'un phényle suivi de l' α -métallation (*Schéma 11*). Ceci s'explique par le caractère moins nucléophile de la base *n*-BuLi par rapport à celle de MeLi. L'ajout de deux équivalents de MeLi dans le toluène (l'état d'agrégation du MeLi dépendant du solvant) a aussi conduit à deux produits : **19** et le dérivé ortholithié. Si l'ajout du *n*-BuLi a lieu dans le toluène, le produit ortholithié caractérisé en RMN³¹P{H} par un singulet à +16.9 ppm peut être obtenu comme unique produit.

La réaction dépend aussi de la substitution sur l'azote. En effet, dans le cas des dérivés alkyles, seuls les produits d'ortholithiation sont formés et ce quels que soient les conditions des réactions (base, solvant).¹⁷

Pour confirmer la formation de **19** dans les conditions de la réaction du schéma 11, il a été mis en réaction avec l'acide tétrafluoroborique de façon à le protoner. La protonation s'accompagne d'un changement couleur jaune à incolore. L'aminophosphonium **20** est isolé sous forme d'un solide blanc avec un rendement de 70%. Il est caractérisé en RMN³¹P{H} par un singulet à +36.6 ppm et la RMN du proton confirme la présence du groupement méthyle par un doublet à +2.44 ppm (²J_{P-H}=13.5 Hz). La diffusion lente d'hexane dans une solution du sel chloré (obtenu de la protonation avec HCl) dans le dichlorométhane a permis d'obtenir des cristaux analysables par diffraction des rayons X. Une vue ORTEP de cette structure est présentée ci-dessous.

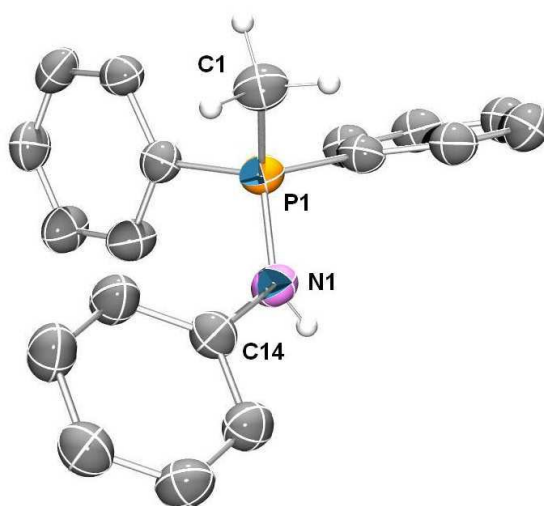


Figure 1 : Vue Ortep de **20**. Ellipsoïdes thermiques dessinés à une probabilité de 50%. Les atomes d'hydrogène (excepté celui du NH) et le contre anion Cl⁻ ont été omis pour plus de clarté. Distances (Å) et angles (°) sélectionnés: N1-P1 1.633(4), P1-C1 1.780(4), N1-P1-C1 109.5(2), C14-N1-P1 126.0(3).

Les longueurs de liaisons mesurées sont normales pour un sel aminophosphonium (N1-P1 1.633(4) Å. La structure montre la présence du groupement méthyle qui confirme ainsi les analyses RMN.

Par la suite, le dérivé lithié a été piégé par différents électrophiles.

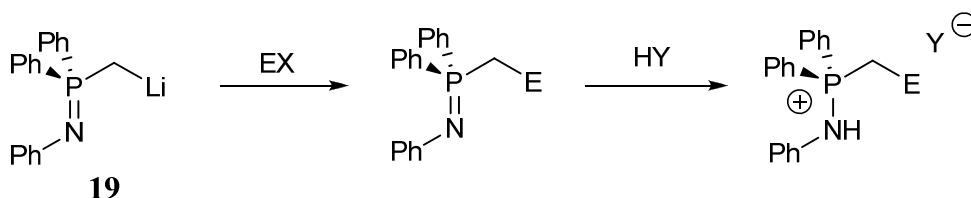


Schéma 14 : Piégeage électrophile du lithien 19

composé	20	21	22	23	24	25
EX	HB F_4 (Et $_2$ O)	PPh $_2$ PCl	PCy $_2$ PCl	SiMe $_3$ Cl	SnMe $_3$ Cl	DPP-CN
HY	HB F_4	HCl	HCl	HBr	-	-
E	H	PPh $_2$	PCy $_2$	SiMe $_3$	SnMe $_3$	DPP
Y	BF $_4^-$	Cl $^-$	Cl $^-$	Br $^-$	-	-
rendement	70%	80%	75%	60%	75%	85%
$\delta^{31}P$ (THF) (ppm)	+36.6	+34.5(P V) -30.8 (P III)	+34.8 (P V) -22.2(P III)	+37.2	-6.88	+0.8 -23.7

Tableau 1 : Composés 20-25 : rendement et $\delta^{31}P$

Le piégeage de **19** par des chlorophosphines a ouvert une nouvelle voie d'accès aux ligands de type **A**, précédemment évoqués dans l'introduction.

19 réagit avec un équivalent de chlorodiphénylphosphine (PPh $_2$ Cl) pour former le dérivé (P,PN) correspondant qui apparaît en RMN $^{31}P\{H\}$ comme un système de deux doublets à +0.80 (P V) et à -26.6 ppm (P III) ($^2J_{P-P}$ = 51.5 Hz). Le traitement acide donne le sel aminophosphonium **21** dont les spectres RMN sont identiques à ceux déjà décrits au laboratoire.²³ En utilisant d'autres chlorodiphosphines, la méthode permet d'avoir accès à des ligands mixtes iminophosphorane/phosphine où la substitution sur les deux phosphores est différente. L'utilisation de la chlorodicyclohexylphosphine (PCy $_2$ Cl) mène à un nouveau ligand mixte (P, PN) caractérisé en RMN $^{31}P\{H\}$ par deux doublets : l'un à -11.2 ppm, l'autre à +27.1ppm ($^2J_{P-P}$ = 101.5 Hz). Comme précédemment, le dérivé **22** est isolé après protonation

sous forme d'un solide blanc avec un rendement de 75%. Il est caractérisé en RMN³¹P{H} par deux doublets : l'un à -22.2 ppm, l'autre à +34.8ppm (²J_{P-P} = 87.5 Hz). Il est à noter que ce type de dérivés (substitution différente sur les phosphores) n'a jamais été décrit.

Un dérivé silylé a aussi été obtenu. La réaction avec le chlorotriméthylsilane a en effet permis d'accéder, après traitement acide, au dérivé aminophosphonium **23** qui a été isolé avec un rendement de 75%.

Pour d'autres dérivés, la protonation s'est avérée délicate et ils ont été alors isolés sous la forme d'iminophosphorane.

Par exemple, le dérivé stannylé **24** a été obtenu après piégeage de **19** par un équivalent du chlorotriméthylétain. En RMN³¹P{H}, il est caractérisé par un singulet à -6.88 ppm et des satellites dus aux isotopes (¹¹⁷Sn et ¹¹⁹Sn) de l'étain (²J_{P-Sn} = 60.0 Hz) sont observés.

L'utilisation du 1-cyano-2,5-diphénylphosphole (DPP-CN) a conduit au dérivé **25** caractérisé en RMN³¹P{H} par deux doublets : l'un à +0.8 ppm (P^V), l'autre à -23.7 ppm (P^{III}) (²J_{P-P} = 48.5 Hz). Ce nouveau ligand associe deux sites de coordination aux propriétés électroniques différentes ; la fonction iminophosphorane est fortement σ et π donneuse tandis que la phosphine du cycle phosphole est plus acceptrice. Ces propriétés gagneront sans doute à être exploitées en chimie de coordination et en catalyse.

Comme il a été montré en introduction, les ligands mixtes associant la fonction iminophosphorane à d'autres hétéroatomes autres que le phosphore sont peu fréquents. Dans le but d'obtenir un ligand original associant une fonction iminophosphorane et thiolate, le lithien **19** a été mis en réaction avec S₈ pour former le thiolate **26** puis le thiol **27** correspondant après traitement acide.

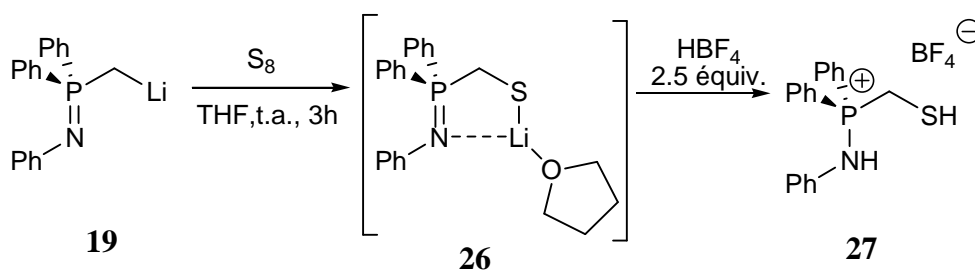


Schéma 15 : Piégeage par S₈

L'ajout de S₈ dans la solution du lithien **19** dans le THF a conduit à la formation d'un nouveau produit et à la précipitation de ce dernier au bout de 3h de réaction à la température ambiante. **26** a été alors isolé par simple filtration et après lavage sous forme d'un solide avec un rendement de 55%. Cet anion est peu soluble, toutefois il a pu être caractérisé par RMN

multinoyaux en solution dans la pyridine- d^5 . Il donne en RMN $^{31}\text{P}\{\text{H}\}$ un singulet à +21.3 ppm et les spectres du proton et du carbone montrent la présence d'une molécule de THF par ligand d'où la structure proposée au schéma 15. Le traitement de **26** avec 2.5 équivalents de tétrafluoroborique acide a permis d'isoler le sel aminophosphonium **27** avec un rendement de 71%.

La coordination du dérivé thiolate **26** a été étudiée.

C. Coordination du thiolate

En raison de la faible solubilité de l'anion **26**, les coordinations se sont faites par ajout du THF au mélange du précurseur et du lithien **26** à l'état solide.

La réaction avec un équivalent du précurseur [*trans*-PdCl $_2$ (PPh $_3$) $_2$] s'accompagne d'un changement de couleur, la suspension jaune laissant la place à une solution orange après 4h de réaction à température ambiante. La RMN $^{31}\text{P}\{\text{H}\}$ du brut réactionnel a permis de mettre en évidence la coordination du ligand **26** au palladium. En effet, la libération d'un PPh $_3$ ($\delta(\text{THF}) = -5.1$ ppm) est visible ainsi qu'un système AB de deux doublets à $\delta(\text{THF}) = 34.2$ ppm (P $^{\text{III}}$) et à $\delta(\text{THF}) = 45.0$ ppm (P $^{\text{V}}$) ($^3J_{\text{P-P}} = 6.5$ Hz) correspondant au complexe [(PhNPh $_2$ CH $_2$ S)Pd(PPh $_3$)Cl] **28**. Le complexe est isolé sous forme d'un solide orange avec un rendement de 87% après l'élimination des sels de lithium par filtration de la suspension obtenue dans le dichlorométhane et lavage à l'hexane.

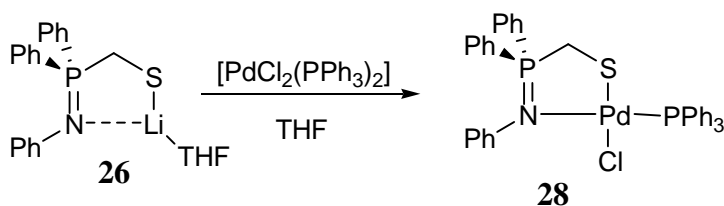


Schéma 16 : Coordination de 26 au palladium

La diffusion lente d'hexane dans une solution du complexe **28** dans le dichlorométhane a permis la formation des monocristaux dont l'analyse par diffraction des rayons X a conduit à la structure présentée ci-dessous avec les paramètres les plus significatifs.

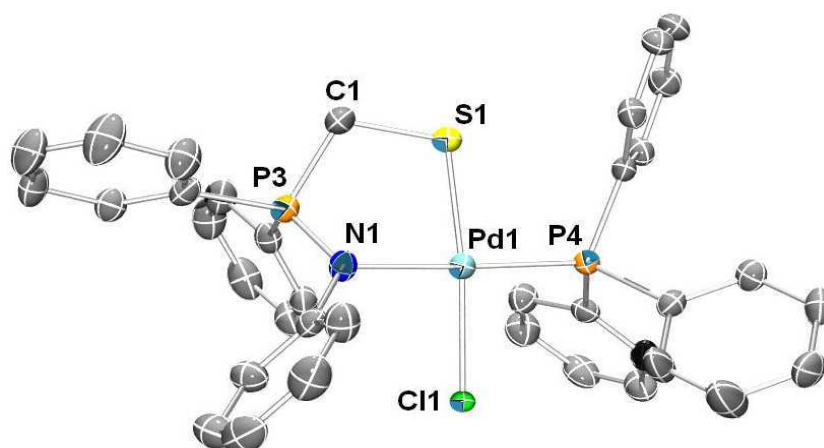


Figure 2 : Vue ORTEP du complexe **28**. Ellipsoïdes thermiques dessinés à une probabilité de 50%. Les atomes d'hydrogène ont été omis pour plus de clarté. Distances (Å) et angles (°) sélectionnés: Pd1–N1 2.100(2), N1–P3 1.597(3), P3–C1 1.801(3), C1–S1 1.824(3), S1–Pd1 2.289(1), Pd1–P4 2.2528(8), Pd1–Cl1 2.3869(7), N1–Pd1–S1 88.52(7), P4–Pd1–S 189.87(3), N1–Pd1–Cl1 92.45(7), P4–Pd1–Cl1 89.73(3), P3–C1–S1 109.5(2), N1–P3–C1 104.9(2), C1–S1–Pd1 103.6(1), S1–Pd1–N1–Cl1 16.70(9).

Le complexe **28** est un complexe neutre plan carré où l'iminophosphorane et la triphénylphosphine sont en *trans* l'une de l'autre (ceci s'explique par la géométrie du précurseur utilisé). La liaison P–N de 1.597(3) Å est normale. En revanche, la liaison P3–C1 est courte par rapport à celle observée dans le complexe $[(\text{Ph}_2\text{PCH}_2\text{PPh}_2\text{NPh})\text{PdCl}_2]^{15a}$ qui porte un ligand bidenté iminophosphorane/phosphine (1.801(3) Å vs 1.842(2) Å). Au contraire, les liaisons N1–Pd1 (2.100(2) Å) et Pd1–Cl1 (2.3869(7) Å) sont allongées comparées à celle du même complexe (N1–Pd1 = 2.076(2) Å et Pd1–Cl1 = 2.3668(5) Å, 2.3035(6) Å).

En procédant de la même façon, le thiolate **26** a été coordonné au ruthénium(II). L'ajout de THF à un demi-équivalent du dimère $[\text{RuCl}_2(p\text{-cymène})]_2$ et un équivalent du thiolate **26** à l'état solide a conduit à une solution rouge où le précipité correspondant à l'anion disparaît rapidement, signe de sa coordination. La réaction est confirmée par la RMN $^{31}\text{P}\{\text{H}\}$ du brut réactionnel qui montre un seul singulet à $\delta(\text{THF}) = + 36.9$ ppm. Après 3h de réaction à température ambiante, le milieu réactionnel est évaporé et du dichlorométhane y est ajouté

pour précipiter les sels de lithium qui sont alors éliminés par filtration. Le complexe **29** est isolé sous forme d'un solide rouge avec un rendement de 76% après lavage à l'hexane.

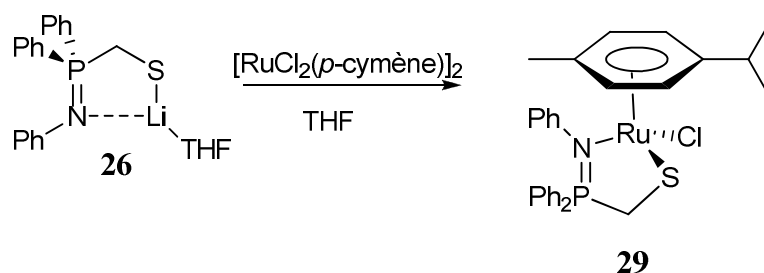
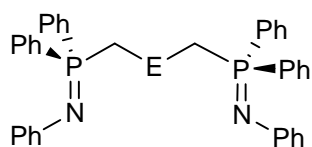


Schéma 17 : Coordination de 27 au ruthénium

Le complexe **29** a été caractérisé par RMN multinoyaux et analyse élémentaire. Malgré l'isochronie fortuite des méthyles du groupement isopropyles, le spectre du proton montre la présence de deux signaux différents pour les deux protons du méthylène du ligand thiolate: un à 2.67 l'autre à 4.12 ppm, traduisant ainsi la chiralité du ruthénium (qui porte 4 substituants différents). De même, les protons du cycle du *p*-cymène apparaissent sous forme de 3 doublets à 4.64, 4.76 et 4.90 ppm intégrant pour 1, 2 et 1 respectivement. Le spectre du carbone du complexe montre aussi l'inéquivalence de nombreux carbones des cycles *p*-cymène et des phényles. Ces informations ont conduit à écrire le complexe **29** comme il est présenté sur le schéma 17.

D.Conclusion

Ainsi, une nouvelle méthode simple de préparation de ligands mixtes bidentes associant la fonction iminophosphorane à d'autres groupes coordinants a été développée. A partir du sel d'aminophosphonium $[\text{PPh}_3\text{NHPH}]^+ [\text{Br}]^-$, le dérivé lithié $[\text{LiCH}_2\text{PPh}_2\text{NPh}]$ est formé efficacement. Il a pu être piégé par différents électrophiles conduisant ainsi à des dérivés iminophosphorane-phosphine, -silane, -étain, -thiolate ainsi qu'à leurs sels aminophosphonium par simple traitement acide. Les premières coordinations ont été menées avec le dérivé iminophosphorane-thiolate. Deux complexes, l'un du palladium, l'autre du ruthénium ont été ainsi préparés. Actuellement, cette voie de synthèse est à exploiter pour synthétiser de nouveaux ligands bidentes voire tridentes comme sur le schéma ci-dessous.



E= SiRR', BR, RP...

Schéma 18 : Nouveaux ligands mixtes bidentes/tridentes

E. Bibliographie

1. a) K. V. Katti, R. G. Cavell, *Inorg. Chem.* **1989**, 28, 413 b) K. V. Katti, R. J. Bachelor, F. W. B. Einstein, R. G. Cavell, *Inorg. Chem.* **1990**, 29, 808
2. a) V. Cadierno, J. Diez, P. Crochet, S. E. Garcia-Garrido, S. Garcia-Granda, J. Gimeno, *Dalton Trans.* **2002**, 1465 b) V. Cadierno, J. Diez, J. Garcia-Alvarez, J. Gimeno, *Chem. Commun.* **2004**, 1820 c) V. Cadierno, J. Diez, J. Garcia-Alvarez, J. Gimeno, *Organometallics* **2008**, 27, 1809
3. V. Cadierno, P. Crochet, J. Garcia-Alvarez, S. E. Garcia-Garrido, J. Gimeno, *J. Organomet. Chem.* **2002**, 663, 32
4. a) K. Aparna, R. P. K. Babu, R. McDonald, R. G. Cavell, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, 38, 1483 b) R. P. K. Babu, R. McDonald, S. A. Decker, M. Klobukowski, R. G. Cavell, *Organometallics* **1999**, 18, 4226 c) R. G. Cavell, R. P. K. Babu, A. Kasani, R. McDonald, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, 121, 5805 d) K. Aparna, R. G. Cavell, M. Ferguson, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, 122, 726 e) R. P. K. Babu, K. Aparna, R. McDonald, R. G. Cavell, *Inorg. Chem.* **2000**, 39, 4981 f) K. Aparna, R. McDonald, R. P. K. Babu, R. G. Cavell, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **2001**, 40, 4400 g) R. G. Cavell, R. P. K. Babu, K. Aparna, *J. Organomet. Chem.* **2001**, 617-618, 158 h) N. D. Jones, G. Lin, R. A. Gossage, R. McDonald, R. G. Cavell, *Organometallics* **2003**, 22, 2832 i) G. Lin, N. D. Jones, R. McDonald, R. G. Cavell, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **2003**, 42, 4054
5. C. M. Ong, D. W. Stephan, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, 121, 2939
6. R. P. K. Babu, R. McDonald, R. G. Cavell, *Organometallics* **2000**, 19, 3462
7. a) K. Aparna, R. McDonald, R. G. Cavell, *Chem. Comm.* **1999**, 1993 b) K. Aparna, R. McDonald, M. Ferguson, R. G. Cavell, *Organometallics* **1999**, 18, 4241 c) M. Spichty, K. J. Kulicke, M. Neuburger, S. Schaffner, J. F. K. Mueller, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2008**, 5024 d) W. P. Leung, C. W. So, J. Z. Wang, T. C. W. Mak, *Chem. Comm.* **2003**, 248
8. a) V. Cadierno, J. Diez, J. Garcia-Alvarez, J. Gimeno, M. J. Calhorda, L. F. Veiros, *Organometallics* **2004**, 23, 2421 b) V. Cadierno, J. Diez, J. Garcia-Alvarez, J. Gimeno, *J. Organomet. Chem.* **2005**, 690, 2087 c) V. Cadierno, J. Garcia-Alvarez, J. Gimeno, *Organometallics* **2005**, 24, 2801 d) V. Cadierno, J. Garcia-Alvarez, J. Gimeno, J. Rubio-Garcia, *J. Organomet. Chem.* **2005**, 690, 5856
9. a) M. Fang, N. D. Jones, R. Lukowski, J. Tjathas, M. J. Ferguson, R. G. Cavell, *Angew. Chem. Ed. Int.* **2006**, 45, 3097 b) M. Fang, N. D. Jones, K. Friesen, G. Lin, M. J. Ferguson, R. McDonald, R. Lukowski, R. G. Cavell, *Organometallics* **2009**, 28, 1652
10. T. K. Panda, P. W. Roesky, P. Larsen, C. Wickleder, *Inorg. Chem.* **2006**, 45, 7503
11. a) K. Aparna, R. McDonald, M. Ferguson, R. G. Cavell, *Organometallics* **1999**, 18, 4241 b) K. Aparna, R. McDonald, R. G. Cavell, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, 122, 9314
12. W. P. Leung, Z. X. Wang, H. W. Li, T. C. W. Mak, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, 40, 1483
13. M. S. Hill, P. B. Hitchcock, *Polyhedron* **2007**, 26, 1245
14. V. Cadierno, J. Diez, J. Garcia-Alvarez, J. Gimeno *Organometallics* **2005**, 24, 2801
15. Voir par exemple a) L. Boubekur, L. Ricard, N. Mézailles, P. Le Floch, *Organometallics* **2005**, 24, 1065 b) M. Demange, L. Boubekur, A. Auffrant, N. Mézailles, L. Ricard, X. Le Goff, P. Le Floch, *New J. Chem.* **2006**, 30, 1745 c) T. Cantat, N. Mézailles, A. Auffrant, P. Le Floch, *Dalton Trans.* **2008**, 1957

16. a) S. Al-Benna, M. J. Sarsfield, M. Thornton-Pett, D. L. Ormsby, P. J. Maddox, P. Brès, M. Bochmann, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **2000**, 4247 b) R. G. Cavell, K. Aparna, R. P. K. Babu, Q. Y. Wang, *J. Mol. Catal. A-Chem.* **2002**, 189, 137 c) C. Klemps, A. Buchard, R. Houdard, A. Auffrant, N. Mézailles, X. F. Le Goff, L. Ricard, L. Saussine, L. Magna,; P. Le Floch, *New J. Chem.* **2009**, 33, 1748
17. a) M. T. Gamer, M. Rastätter, P. W. Roesky, A. Steffens, M. Glanz, *Chem. Eur. J.* **2005**, 11, 3165 b) M. T. Gamer, P. W. Roesky, I. Palard, M. Le Hellaye, S. M. Guillaume, *Organometallics* **2007**, 26, 651 c) A. Buchard, R. H. Platel, A. Auffrant, X. F. Le Goff, C. K. Williams, P. Le Floch, *Organometallics*, **2010**, 29, 2892.
18. a) M. Rastätter, A. Zulys, P. W. Roesky, *Chem. Commun.* **2006**, 874 b) T. K. Panda, A. Zulys, M. T. Gamer, P. W. Roesky, *Organometallics* **2005**, 24, 2197 b) T. K. Panda, A. Zulys, M. T. Gamer, P. W. Roesky, *J. Organomet. Chem.* **2005**, 690, 5078 c) M. Rastatter, A. Zulys, P. W. Roesky, *Chem. Eur. J.* **2007**, 13, 3606
19. T. K. Panda, P. W. Roesky, *Chem. Soc. Rev.* **2009**, 38, 2782.
20. C. Zhang, W. H. Sun, Z. X. Wang, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2006**, 4895
21. L. Boubekur, S. Ulmer, L. Ricard, N. Mézailles, P. Le Floch, *Organometallics* **2006**, 25, 315
22. a) A. Buchard, B. Komly, A. Auffrant, X. F. Le Goff, P. Le Floch, *Organometallics* **2008**, 27, 4380 b) A. Buchard, H. Heuclin, A. Auffrant, X. F. Le Goff, P. Le Floch, *Dalton Trans.* **2009**, 1656 c) A. Buchard, E. Payet, A. Auffrant, X. F. Le Goff, P. Le Floch, *New J. Chem.* **2010**, sous presse
23. L. Boubekur, L. Ricard, N. Mézailles, M. Demange, A. Auffrant, P. Le Floch, *Organometallics* **2006**, 25, 3091
24. A. Buchard, A. Auffrant, C. Klemps, L. Vu-Do, L. Boubekur, X. F. Le Goff, P. Le Floch, *Chem. Commun.* **2007**, 1502
25. M. Alajarin, C. Lopez Leonardo, P. Llamas-Lorente, D. Bautista, P. G. Jones, *Dalton Trans.* **2003**, 426
26. J. B. Masuda, P. Wei, D. W. Stephan, *Dalton Trans.* **2003**, 3500
27. K. Yadav, J. S. J. McCahill, G. Bai, D. W. Stephan, *Dalton Trans.* **2009**, 1636
28. a) C. H. Qi, S. B. Zhang, J. H. Sun, *J. Organomet. Chem.* **2005**, 690, 3946 b) C. G. Qi, S. B. Zhang, *J. Organomet. Chem.* **2006**, 691, 1154
29. a) D. Seyferth, J. K. Heeren, D. E. Welch, *J. Am. Chem. Soc.* **1963**, 85, 642 b) D. Seyferth, D. E. Welch, J. K. Heeren, *J. Am. Chem. Soc.* **1964**, 86, 1100 c) D. Seyferth, D. E. Welch, *J. Organomet. Chem.* **1964**, 2, 1
30. S. O. Grim, L. C. Stek, J. D. Mitchell, *Z. Naturforsch., B: Chem. Sci.* **1980**, 35, 832
31. J. P. Fackler, E. Galarza, G. Garzon, A. M. Mazany, H. H. Murray, M. A. R. Omary, R. Raptis, R. J. Staples, W. E. Van Zyl, S. N. Wang, *Inorg. Synth.* **2002**, 33, pp 171-180
32. C. G. Stuckwisch, *J. Org. Chem.* **1976**, 41, 1173
33. G. R. Gomez, I. Fernandez, F. L. Ortiz, R. D. Price, M. G. Davidson, M. F. Mahon, J. A. K. Howard, *Organometallics* **2007**, 26, 514

CHAPITRE II :
Ligands pinceurs tridentes iminophosphoranes-amidure :
Synthèse et coordination

A.Introduction

La chimie des ligands pinceurs a pris son essor à partir des travaux pionniers de Shaw de 1976.¹ Ses études de la coordination du ligand [2,6-(*t*-BuPCH₂)C₆H₃] A₃' (Schéma) à différents métaux ont conduit à des complexes où le ligand se comporte comme un ligand pinceur tridente, lié au métal par les deux phosphines et le carbone central.

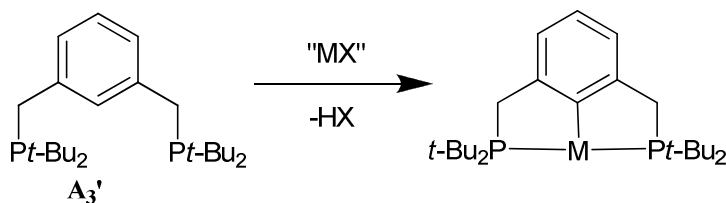


Schéma 1 : Premier exemple de ligand pinceur

Depuis, une grande variété de ligands pinceurs combinant différents atomes (O, P, N, S, C) a été décrite.² Le livre de D. Morales-Morales et de C. M. Craig présente différents ligands pinceurs : leur synthèse, leur version chirale, leur coordination et leurs différentes applications. La chimie des ligands pinceurs étant très étendue, il ne sera présenté ci-dessous que quelques exemples (les plus courants dans la littérature).

A.1. Ligands pinceurs XCX (C benzène), X=P, O, N, S

A.1.1. Ligands pinceurs PCP

Différents ligands PCP phosphines et phosphénites ont été développés par l'équipe de Milstein et coordonnés à de nombreux métaux. Certains de ces complexes isolés ont été valorisés en catalyse comme par exemple dans les catalyses de couplages croisés (Heck³, Suzuki⁴ pour les complexes du palladium), d'hydrosilylation d'aldéhyde (complexe de nickel)⁵ et d'hydrogénation par transfert d'hydrure (complexe du ruthénium).⁶ L'activation des petites molécules telles que N₂, H₂, CO₂, H₂O a été aussi observée dans certains

¹ C. J. Moulton, B. L. Shaw, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1976**, 1020

² a) D. Morales-Morales, C. M. Jensen, *The Chemistry of Pincer Compounds*, Ed. Elsevier, **2007** b) J. M. Serrano-Becerra, D. Morales-Morales, *Current Organic Synthesis* **2009**, 6, 2, 169

³ Voir par exemple a) M. Ohff, A. Ohff, M. E. Van Der Boom, D. Milstein, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, 119, 11687 b) D. Morales-Morales, C. Grause, R. Redon, R. E. Cramer, C. M. Jensen, *Inorg. Chim. Acta* **2000**, 300, 958 c) M. R. Eberhard, *Org. Lett.* **2004**, 6, 2125

⁴ Voir par exemple R. B. Bedford, S. M. Draper, P. N. Scully, S. M. Welch, *New J. Chem.* **2000**, 24, 745

⁵ S. Chakraborty, J. A. Krause, H. Guan, *Organometallics*, **2009**, 28, 582

⁶ P. Dani, T. Karlen, P. A. Gossage, S. Gladiali, G. Van Koten, *Angew. Chem. Ed. Int.* **2000**, 39, 743

complexes notamment ceux du rhodium(I). Une revue de 2003 présente la chimie de coordination et les applications en catalyse des ligands **A₃**, **B₃** et **C₃** (Schéma 2).⁷ Et récemment, des complexes de ligands similaires différant par leur substitution sur le phosphore (groupement attracteur comme CF₃) ont été développés.⁸

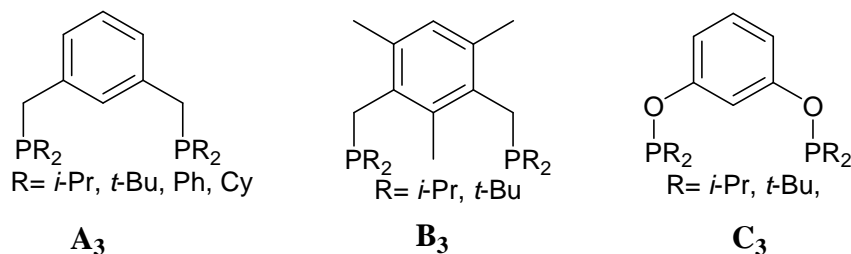


Schéma 2 : Exemple de ligands PCP

Une version énantio pure de ces ligands où l'élément chiral est porté par le carbone en alpha du phosphore a été développée.⁹ Les complexes du palladium de **D₃** et **E₃** (Schéma 3) ont donné de bons excès énantiométriques (ee) dans la réaction de condensation du méthyl- α -isocyanaoacétate sur des aldéhydes.

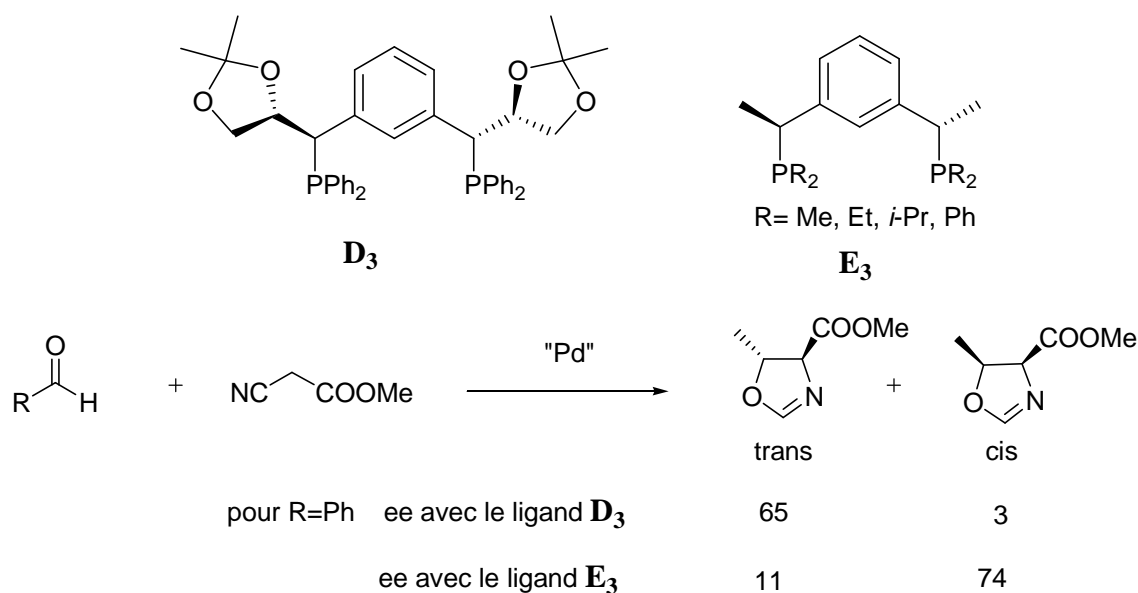


Schéma 3 : Exemple de ligands pinceurs PCP chiraux et application en catalyse

⁷ M. E. Van Der Boom, D. Milstein, *Chem. Rev.* **2003**, 103, 1759 et les références citées.

⁸ Voir par exemple a) J. J. Adams, N. Arulsamy, D. M. Roddick, *Organometallics*, **2009**, 28, 1148 b) E. Kossoy, B. Rybtchinski, Y. Diskin-Posner, L. J. W. Sijmon, G. Leitun, D. Milstein, *Organometallics*, **2009**, 28, 523

⁹ a) F. Gorla, A. Togni, L. M. Venanzi, A. Albinati, F. Lianza, *Organometallics*, **1994**, 13, 1607 b) F. Gorla, L. M. Venanzi, A. Albinati, *Organometallics*, **1994**, 13, 43 c) J. M. Longmire, X. M. Zhang, M. Y. Shang, *Organometallics*, **1998**, 17, 4374

Des ligands PCP mixtes phosphénite et aminophosphine (P-NH) **F₃** et **F₃'** (Schéma 4) ont été développés et coordonnés à différents métaux (groupe VIII et groupe X).¹⁰ Ces PCP, facile d'accès, ont des groupements phosphorés de propriétés électroniques différentes de ceux des PCP ci-dessus. De plus, dans ces dérivés, la chiralité a pu être facilement introduite via les substituants du phosphore. En effet, en utilisant des chlorophosphines ou chlorophosphinites chirales lors de la synthèse tel que le (S)-(+)-1,1'-binaphtyl-2,2'-dioxochlorophosphine, des ligands PCP chiraux ont été obtenus.^{10b}

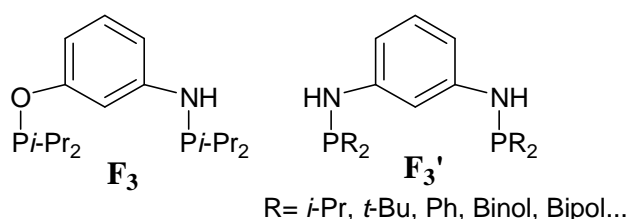


Schéma 4 : Ligand pinceur PCP phosphinite et phosphine-amine

En parallèle, d'autres ligands pinceurs portant un phényle central et un ou deux bras phosphines, amines, thioéthers, éthers ou des carbènes hétérocycliques ont été développés. Ils sont présentés dans le paragraphe suivant.

A.1.2. Ligands pinceurs PCO et PCN

Ainsi, en gardant l'unité phényle au centre et en substituant un bras phosphine par une fonction amine ou une fonction éther, l'équipe de Milstein a développé les ligands mixtes pinceurs PCN¹¹ **G₃** et PCO¹² **H₃** (Schéma 5). Les complexes du platine et du rhodium ont été isolés et leur capacité à réaliser des activations de liaisons C-C et C-H a été mise en évidence. L'étude de réactivité des complexes du rhodium a même permis de développer une nouvelle méthode de synthèse de métal-carbènes¹³ à partir du complexe du diazote du rhodium¹⁴ et d'ylure de sulfonium (Schéma 6).

¹⁰ a) O. Z. Ozerov, C. Guo, B. M. Foxman, *J. Organomet. Chem.* **2006**, 691, 4802 b) D. Benito-Garagorri, K. Kirchner, *Acc. Chem. Res.* **2008**, 41, 201

¹¹ a) M. Gandelman, A. Vigalok, L. J. W. Shimon, D. Milstein, *Organometallics*, **1997**, 16, 3981 b) M. Gandelman, D. Milstein, *Chem. Comm.* **2000**, 1603 c) M. Gandelman, A. Vigalok, L. Konstantinovski, D. Milstein, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, 122, 9848 d) A. Sandermann, O. Uzan, J. M. L. Martin, *Organometallics*, **2001**, 20, 1783

¹² B. Rybtchinski, S. Oevers, M. Montag, A. Vigalok, H. Rozenberg, J. M. L. Martin, D. Milstein, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, 123, 9064

¹³ M. Gandelman, B. Rybtchinski, A. Ashkenazi, R. M. Gauvin, D. Milstein, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, 123, 5372

¹⁴ A. Vigalok, D. Milstein, *Organometallics*, **2000**, 19, 2061

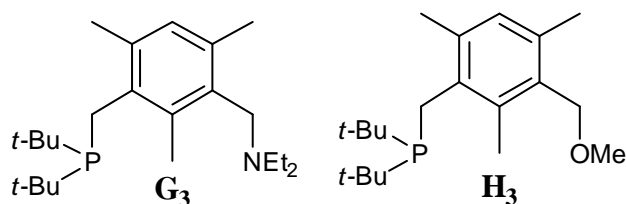


Schéma 5 : Ligands pinceurs PCN et PCO

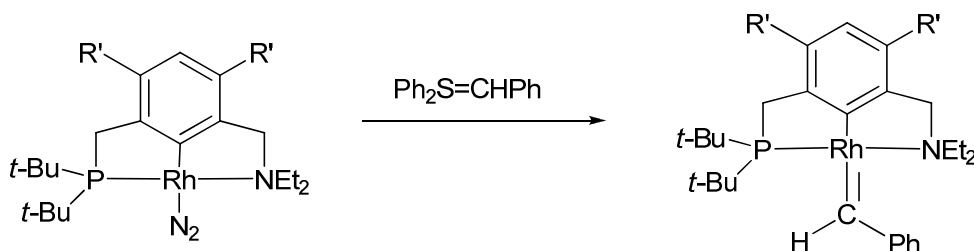


Schéma 6: Synthèse de métal-carbène

En substituant les deux bras par des fonctions amines ou des pyridines, des ligands NCN ont été préparés.

A.1.3. Ligands pinceurs NCN

Les ligands NCN ci-dessous (Schéma 7) ont été développés par l'équipe de van Koten.¹⁵ D'abord, la version flexible **I₃** puis les versions plus rigide **I₃'** et **I₃''** ont été coordonnés à différents métaux tels que ceux du groupe VIII (ruthénium), IX (iridium) et X (palladium, platine). Des activations de liaisons C-C et C-H dans les complexes de **I₃** ont été observées.

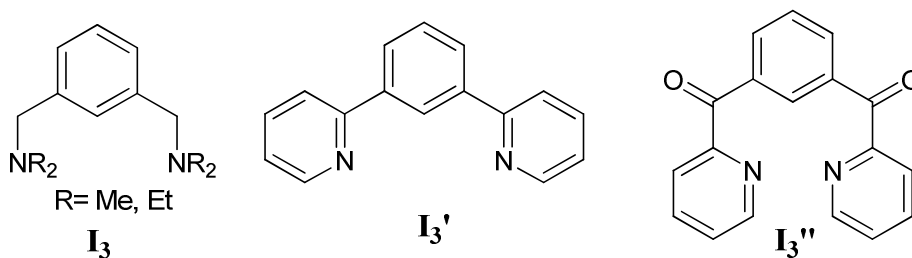


Schéma 7 : Différents ligands NCN

Des versions chirales ont été mises au point (Schéma 8). Par exemple, le ligand **J₃** a été synthétisé en greffant une unité peptidique sur le phényle.¹⁶ Le complexe de palladium de ce

¹⁵ a) J. A. M. Brandts, E. Kruiswijk, J. Boersma, A. L. Spek, G. van Koten, *J. Organomet. Chem.* **1999**, 585, 93 b) J. A. M. Brandts, R. A. Gossage, J. Boersma, A. L. Spek, G. van Koten, *Organometallics*, **1999**, 18, 2642 c) M. Albrecht, G. van Koten, *Angew. Chem. Ed. Int.* **2001**, 40, 3750

¹⁶ G. Guillena, G. Rodriguez, G. van Koten, *Tetrahedron Lett.* **2002**, 43, 3895

ligand **J₃** a été utilisé dans la réaction de condensation du méthyl- α -isocyanaoacetate sur le benzaldéhyde. Si la conversion est meilleure que celle obtenue pour le ligand non fonctionnalisé, la stéréosélectivité est peu modifiée (pour le **J₃** ee trans/cis : 64/36 contre 62/38 pour **I₃**). Ceci est justifié par le fait que l'unité chirale est loin du site actif du catalyseur donc loin du substrat lors de la catalyse. Des ligands chiraux comportant des oxazolines tel que **J₃'** ont aussi été synthétisés et leur coordination au rhodium (III) ont conduit à des complexes efficaces en catalyse d'allylation d'aldéhydes.¹⁷

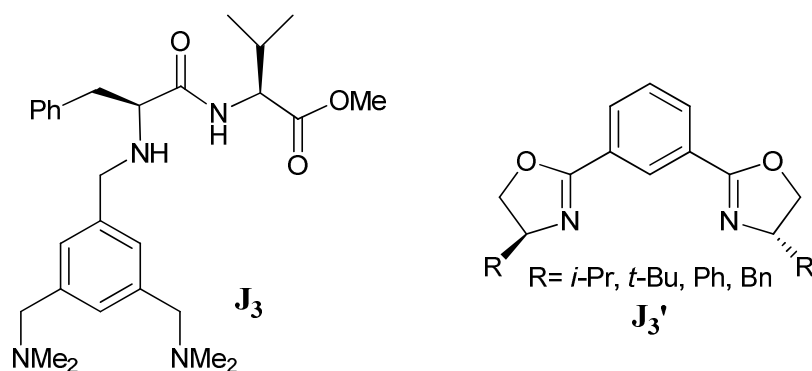


Schéma 8 : Ligand pinceur NCN substitué par un groupement chiral (peptidique)

A.1.3. Ligands pinceurs SCS

Différents ligands pinceurs de type SCS ont été mis au point. Les ligands du type **K₃** porteurs de groupements thioéthers ont été synthétisés et coordonnés au palladium.¹⁸ Ces complexes ont été utilisés en catalyse comme par exemple dans la réaction de Heck¹⁹ et récemment en catalyse de borylation d'alcools allyliques et d'allylation d'aldéhyde.²⁰ Par la suite, les ligands du type **K₃'**²¹ à fonction thiocétone et **K₃'**²² comportant des thiophosphorane ont été complexé au palladium (II) et au platine (II).

¹⁷ a) Y. Motoyama, H. Narusawa, H. Nishiyama, *Chem. Comm.* **1999**, 131 b) Y. Motoyama, M. Okano, H. Narusawa, N. Makihara, K. Aoki, H. Nishiyama, *Organometallics*, **2001**, 20, 1580

¹⁸ a) M. Arroyo, R. Cervantes, V. Gomez-Benitez, P. Lopez, D. Morales-Morales, H. Torrens, R. A. Toscano, *Synlett*, **2003**, 1565 b) R. Cervantes, S. Castillejos, S. J. Loeb, L. Ortiz-Frade, J. Tiburcio, H. Torrens, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2006**, 1076 c) H. J. van Manen, K. Nakashima, S. Shinkai, H. Hooijman, A. L. Spek, F. C. J. M. van Veggel, D. N. Reinhoudt, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2000**, 2533

¹⁹ R. C. da Costa, M. Jurisch, J. A. Gladysz, *Inorg. Chim. Acta* **2008**, 361, 3205

²⁰ N. Selander, K. J. Szabo, *J. Org. Lett.* **2009**, 74, 5695

²¹ a) T. Kanbara, K. Okaba, T. Yamamoto, H. Ogawa, T. Inoue, *J. Organomet. Chem.* **2004**, 689, 1860 b) K. Kuwabara, G. Munezawa, K. Okamoto, T. Kanbara, *Dalton Trans.* **2010**, 39, 6255

²² a) T. Kanbara, T. Yamamoto, *J. Organomet. Chem.* **2003**, 688, 15 b) H. Meguro, T. A. Koizumi, T. Yamamoto, T. Kanbara, *J. Organomet. Chem.* **2008**, 693, 1109

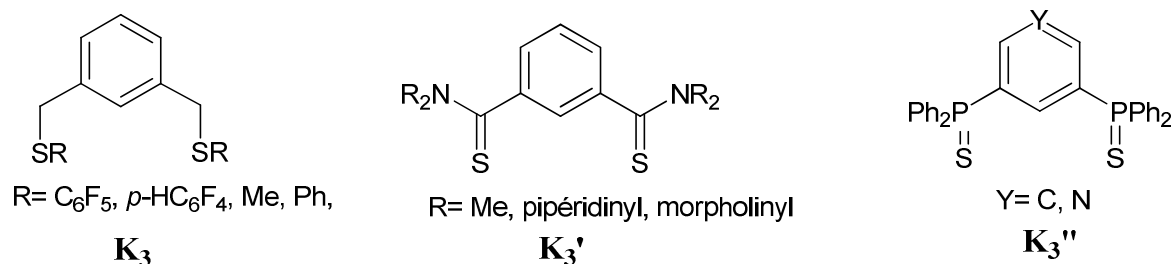


Schéma 9 : Ligands pinceurs SCS

A.1.4. Ligands pinceurs CCC

Plusieurs équipes ont développé des entités bis-imidazoliums **L₃** : précurseurs de ligands pinceurs CCC bis-carbènes.²³ L'équipe de Crabtree a par exemple étudié la coordination de **L₃** au précurseur métallique Pd(OAc)₂. La formation des carbènes *in-situ* (grâce à la déprotonation par la base ⁻OAc du précurseur) a conduit au complexe bis-carbénique palladium correspondant.^{22a} Le complexe isolé a été efficacement utilisé dans la réaction de Heck.

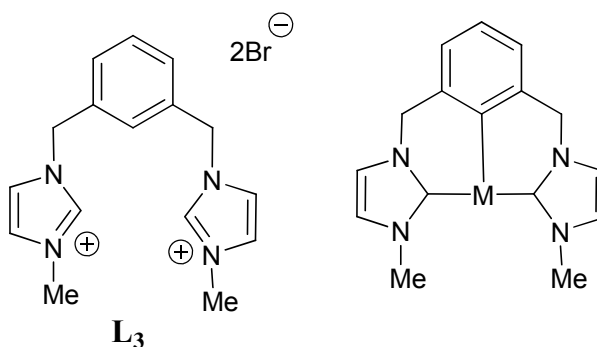


Schéma 10 : Ligand pinceur CCC

A.2. Ligands pinceurs XNX (N pyridine), X=P, O, N, S

A.2.1. Ligands pinceurs CNC

Par la suite, la même équipe a remplacé le benzène central par une pyridine. Le ligand **M₃** ainsi obtenu a été par exemple coordonné au palladium et le complexe utilisé dans différentes

²³ a) E. Peris, J. A. Loch, J. Mata, R. H. Crabtree, *Chem. Comm.* **2001**, 201b) R. J. Rubio, G. T. S. Andavan, E. B. Bauer, T. K. Hollis, F. S. Thann, B. J. Donnadiou, *J. Organomet. Chem.* **2005**, 690, 5353 c) G. T. S. Andavan, E. B. Bauer, C. S. Letks, T. K. Hollis, F. S. Thann, *J. Organomet. Chem.* **2005**, 690, 5938

réactions de couplage croisé tels que les réactions d'Heck, Suzuki et Sonogashira.²⁴ Des complexes du ligand issu du bis-imidazolium **N₃** ont aussi été isolés et utilisés dans ces mêmes catalyses.²⁵

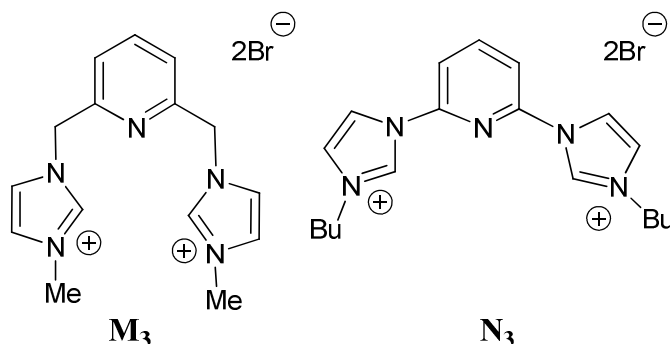


Schéma 11 : Ligands pinceurs CNC

La « substitution » de l'unité centrale phényle par une pyridine a conduit à des ligands pinceurs structuralement analogues à ceux présentés ci-dessus mais avec des propriétés électroniques différents, la pyridine ayant un fort caractère σ -donneur.

A.2.2. Ligands pinceurs PNN

Le ligand PNN **O₃** est un exemple de ligand associant les fonctions amines, pyridine et phosphine. Sa coordination au ruthénium a conduit à des catalyseurs efficaces pour la formation d'amides à partir d'alcools et d'amines en libérant du dihydrogène par déaromatisation et réaromatisation de la pyridine.²⁶ Le mécanisme de la réaction fait intervenir le caractère hémilabile de la fonction amine qui libère facilement un site de coordination pour y laisser entrer le substrat, tandis que la fonction phosphine reste fortement liée au métal. Le ligand dans ce mécanisme est acteur de la réaction, il existe peu d'exemple dans la littérature où il en est ainsi.

²⁴ a) S. Grundemann, M. Albrecht, J. A. Loch, J. W. Faller, R. H. Crabtree, *Organometallics*, **2001**, 20, 5485 b) A. A. D. Tulloch, A. A. Danopolous, G. J. Tizzard, S. J. Coles, M. B. Hursthouse, R. S. Motherwell, M. B. Motherwell, *Chem. Comm.* **2001**, 1270 c) F. Churrua, R. San Martin, B. Ines, I. Telliku, E. Dominguez, *Adv. Synth. Cat.* **2006**, 348, 14, 1836

²⁵ a) M. Poyatos, J. A. Mata, E. Falomir, R. H. Crabtree, E. Peris, *Organometallics*, **2003**, 22, 1110 b) E. Peris, R. H. Crabtree, *Coord. Chem. Rev.* **2004**, 248, 2239

²⁶ C. Gunanathan, Y. Ben-David, D. Milstein, *Science*, **2007**, 137, 790

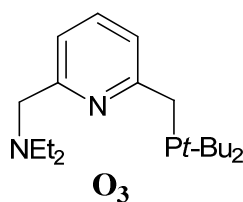


Schéma 12 : Ligand pinceur PNN

A.2.3. Ligands pinceurs PNP

L'homologue pyridine de **A3** à savoir **P₃** (Schéma 13) a été étudiée par plusieurs équipes.²⁷ Des activations des liaisons C-H a été mis en évidence dans les complexes du nickel. Et tout comme pour le ligand **O₃** présenté ci-dessus, leur complexe du ruthénium (II) catalyse efficacement la formation d'imines à partir d'amines et d'alcools en libérant du dihydrogène et de l'eau.^{27d}

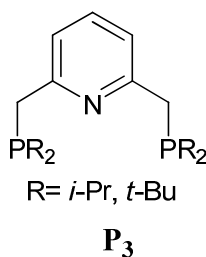
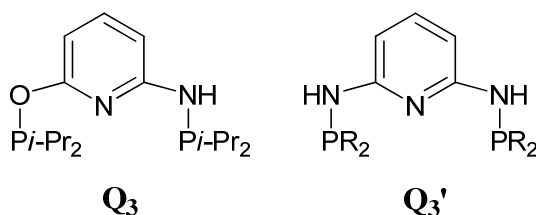


Schéma 13 : Ligand pinceur PNP

Comme pour les ligands PCP, des versions phosphénite et aminophosphine (P-NH) des ligands PNP ont été développés (Schéma 14). Par exemple, des ligands du type **Q₃** chiraux et achiraux ont été développés et coordonnés à différents métaux.^{10a} La chimie de coordination du ligand **Q₃'** et les applications en catalyse des complexes sont résumées dans une récente revue de 2008.^{10b}

²⁷ a) A. Ben-Ari, G. Leitun, L. J. W. Shimon, D. Milstein, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, 128, 15390 b) E. M. Pelczar, T. J. Emge, K. Krogh-Jespersen, A. S. Goldman, *Organometallics*, **2008**, 27, 5759 c) J. L. van der Vlugt, M. A. Siegler, M. Janssen, D. Vogt, A. L. Spek, *Organometallics*, **2009**, 28, 7025 d) B. Gnanaprakasam, J. Zhang, D. Milstein, *Angew. Chem. Ed. Int.* **2010**, 49, 1468 e) M. Feller, A. Ben-Ari, M. A. Iron, Y. Diskin-Posner, G. Leitun, L. J. W. Shimon, L. Konstantinovski, D. Milstein, *Inorg. Chem.* **2010**, 49, 1615



R= *i*-Pr, *t*-Bu, Ph, Binol, Bipol...

Schéma 14 : Nouveaux ligands pinceurs PNP

Récemment, des recherches sur des ligands similaires à **Q₃'** ont été conduites et des ligands de type **Q₃''** comportant des pyridines et des diazines substituées ont été développés.²⁸ Leur coordination au fer a été menée à bien.

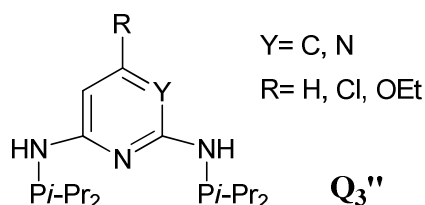


Schéma 15 : Ligands pinceurs PNP phosphine-amines

Des ligands PNP portant une pyridine et deux phosphinines en périphérie ont été mis au point.²⁹ Le fort caractère π acceptrice de la phosphinine donne accès à un nouveau ligand pinceur PNP apte à stabiliser des métaux riches en électrons. Un complexe de cuivre(I) de ce ligand a d'ailleurs déjà été obtenu.

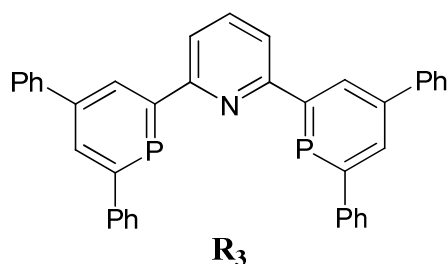


Schéma 16 : Ligand pinceur PNP phosphinine/pyridine

A.2.4. Ligands pinceurs NNN

²⁸ D. Benito-Garagorri, L. Gonçalo Alves, M. Puchberger, K. Mereiter, L. F. Veiros, M. J. Calhorda, M. D. Carvalho, L. P. Ferreira, M. Godinho, K. Kirchner, *Organometallics*, **2009**, 28, 6902

²⁹ C. Muller, E. A. Pidko, A. L. Spek, D. Vogt, *Chem. Eur. J.* **2008**, 14, 8803

Des ligands pinceurs NNN associant une pyridine à deux fonctions iminophosphoranes ou imines ont été développés. En 2000, l'équipe de Bochman a développé des ligands du type **S₃** et étudié leur coordination à différents métaux (Co, Ni, V, Fe).³⁰ La version bis-imines **S₃'** a été étudiée par différentes équipes et les complexes du fer de ces ligands ont été utilisés en catalyse d'oligomérisation et de polymérisation de l'éthylène.³¹

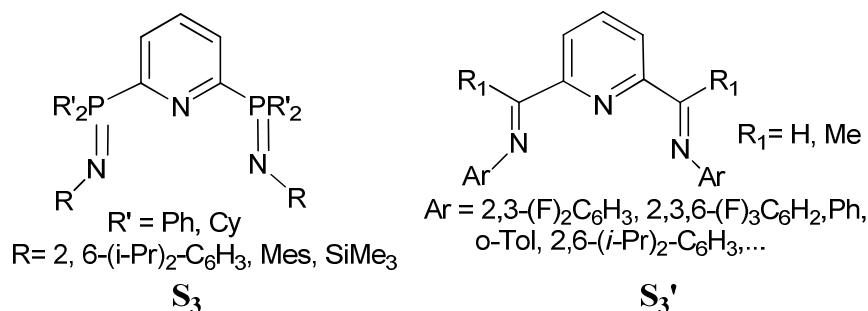


Schéma 17 : Ligands pinceurs NNN

Récemment, d'autres équipes se sont intéressées aussi à des ligands pinceurs NNN similaires. L'équipe de Sun a par exemple synthétisé différents ligands du type **S₃** et **S₃'** et étudié leur coordination au cobalt(II) et au fer(III) et au fer(II). Les complexes obtenus ont été aussi utilisés en polymérisation de l'éthylène.³²

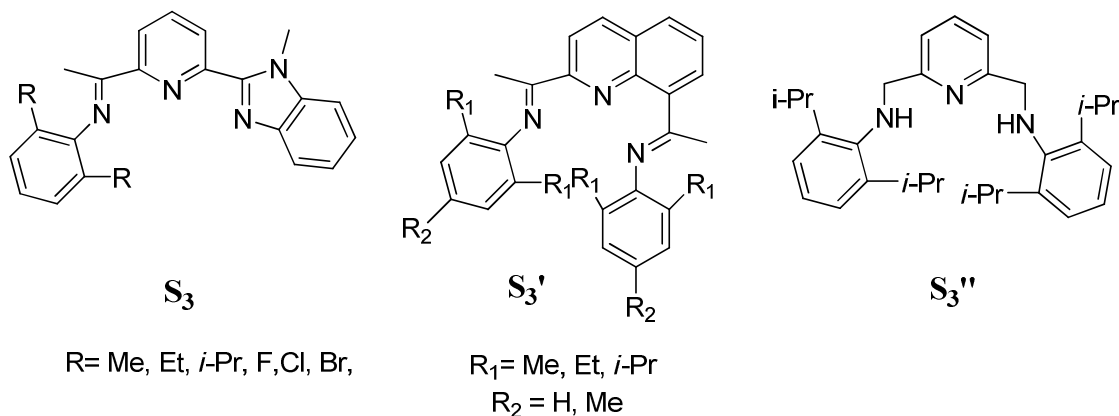


Schéma 18 : Autres ligands pinceurs NNN

³⁰ S. Al-Benna, M. J. Sarsfield, M. Thornton-Pett, D. L. Ormoby, P. S. Maddox, P. Bres, M. Bochman, *J. Chem. Soc.-Dalton Trans.* **2000**, 4247

³¹ a) O. Baldovino-Pantaleon, S. Hernandez-Ortega, D. Morales-Morales, *Adv. Synt. Cat.* **2006**, 348, 236 b) O. Baldovino-Pantaleon, S. Hernandez-Ortega, D. Morales-Morales, *Inorg. Chem. Comm.* **2005**, 8, 955 c) M. J. Hanton, K. Tenza *Organometallics*, **2008**, 27, 5712 d) F. A. R. Kaul, G. T. Puchta, G. D. Frey, E. Herdtweck, W. A. Herrmann, *Organometallics*, **2007**, 26, 988 e) V. C. Gibson, N. J. Long, P. J. Oxford, A. J. P. White, D. J. Williams, *Organometallics*, **2006**, 25, 1932

³² a) S. Zhang, W. H. Sun, T. Xiao, X. Hao, *Organometallics* **2010**, 26, 1168 b) P. Hao, Y. Chen, T. Xiao, W. H. Sun, *J. Organomet. Chem.* **2010**, 695, 90

A.3. Ligands pinceurs XPX (*P* : phosphinine), *X*=S

Des ligands pinceurs SPS portant un cycle central phosphinine ont été développés (*Schéma 19*). Contrairement à la pyridine (fort σ donneur et faible π acceptrice), la phosphinine est fort π acceptrice et faible σ donneur. Cette propriété lui confère une réactivité vis-à-vis de nucléophile qui conduit à des phosphacyclohexadiényles du type T_3' .³³ La coordination de T_3 et T_3' au palladium (II), au manganèse(VI), à l'uranium(IV), à l'iridium(I), et au rhodium(I), a été menée à bien. Les complexes du palladium par exemple ont été utilisés en catalyse de borylation.^{33c}

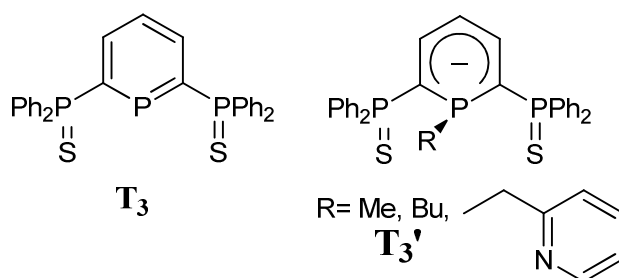


Schéma 19 : Ligands pinceurs SPS

D'autres ligands pinceurs, dont l'unité centrale est autre qu'aromatique, ont été synthétisés. Etant peu nombreux, ils ont été regroupés en une seule et même partie ci-dessous.

A.4. Ligands pinceurs XCX (*C* : alkyle), *X*= P, S, N

A.4.1. Ligands pinceurs PCP

Des ligands pinceurs tridentes PCP alkyles ont été développés.^{7,34} Comme pour la version aromatique, le ligand est un pinceur tridentate, lié au métal par les deux phosphines et le carbone central.

³³ a) M. Doux, C. Bouet, N. Mezaïlles, L. Ricard, P. Le Floch, *Organometallics*, **2002**, 21, 2785 b) M. Doux, N. Mezaïlles, M. Melaimi, L. Ricard, P. Le Floch, *Chem. Comm.* **2002**, 3656 c) M. Doux, L. Ricard, F. Mathey, P. Le Floch, N. Mezaïlles, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2003**, 687 d) M. Blug, M. Doux, X. F. Le Goff, N. Mezaïlles, P. Le Floch, *Organometallics*, **2009**, 28, 2020 e) T. Arliguie, M. Doux, N. Mézaïlles, P. Thuéry, P. Le Floch, M. Ephritikhine, *Inorg. Chem.* **2006**, 45, 9907 f) M. Doux, N. Mézaïlles, L. Ricard, P. Le Floch, *Inorg. Chem.* **2005**, 44, 9213

³⁴ a) W. Leis, H. A. Mayer, W. C. Kaska, *Coord. Chem. Rev.* **2008**, 252, 1787 b) A. Castonguay, A. L. Beauchamp, D. Zargarian, *Organometallics* **2008**, 27, 5723 c) A. Castonguay, A. L. Beauchamp, D. Zargarian, *Inorg. Chem.* **2009**, 48, 3177

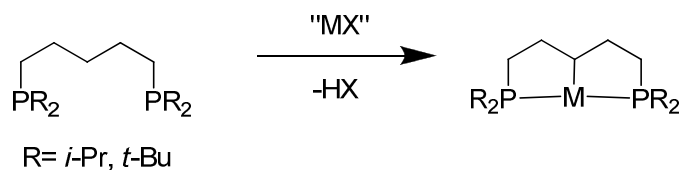


Schéma 20 : Ligands pinceurs PCP alkyle

A.4.2. Ligands pinceurs SCS

Des ligands pinceurs SCS bis(thiophosphoranyl)carbène ont été développés au laboratoire et coordonnés à différents métaux de transition le plus souvent par addition du bis(thiophosphinoyl)méthandiide sur des précurseurs chlorés.³⁵

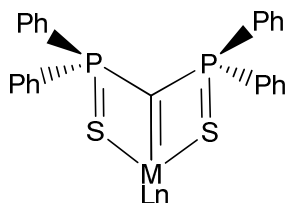


Schéma 21 : Ligand pinceur SPS carbéniques

A.4.3. Ligands pinceurs NCN

Tout comme pour les ligands SCS ci-dessus, des ligands pinceurs NCN bis(iminophosphoranyl)carbènes ont été développés et coordonnés à différents métaux de transition comme cela a été évoqué dans l'introduction du chapitre I.

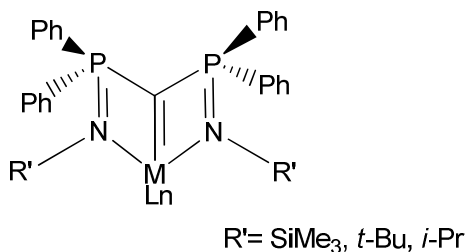


Schéma 22 : Ligands pinceurs NCN carbénique

³⁵ Voir par exemple T. Cantat, N. Mezailles, A. Auffrant, P. Le Floch, *Dalton Trans.* **2008**, 1957

A.5. Ligands pinceurs XNX (N : amine, amidure), X= P, C, N

A.5.1. Ligands pinceurs NNN

Une autre gamme de ligands pinceurs est ceux du type NNN comportant une fonction amine centrale qui peut être facilement déprotonée pour donner des amidures. En 2001, l'équipe de Peters a développé une série de ligand pinceur NNN portant des unités quinolines **U₃**, **U₃'** et **U₃''** et étudié leur coordination aux métaux du groupe 10 (platine(II), palladium(II) et nickel(II)).³⁶

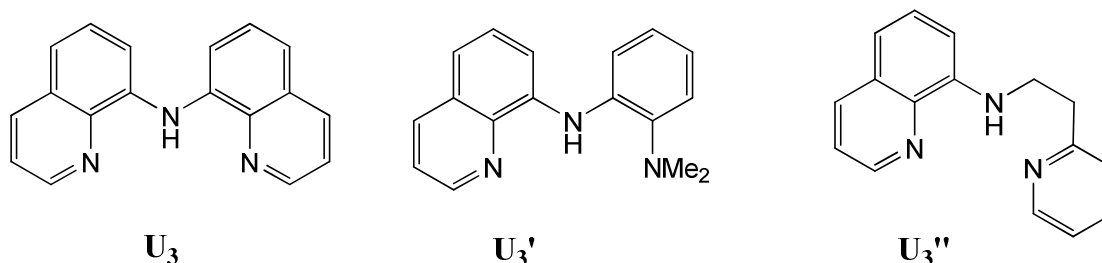


Schéma 23 : Ligands pinceur NNN

Récemment, l'équipe de Hu a synthétisé un ligand NNN porteur de deux fonctions amines **V₃** et étudié sa coordination au nickel.³⁷

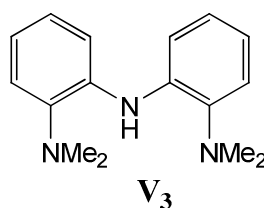


Schéma 24 : Nouveau ligand pinceur NNN

A.5.2. Ligands pinceurs CNC

Des dérivés bis-imidazoliums-amines, précurseurs des ligands bis-carbènes-amidure ont été aussi développés. Le premier dérivé **W₃** porte une chaîne amine alkyle.³⁸ En 2007, l'équipe de Kunz a développé le dérivé **W₃'** et le ligand bis-carbènes amidure correspondant a été

³⁶ J. C. Peters, S. B. Harkins, S. D. Brown, M. W. Day, *Inorg. Chem.* **2001**, 40, 5083

³⁷ Z. Csok, O. Vechorkin, S. B. Harkins, R. Scopelliti, X. Hu, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, 130, 8156

³⁸ R. E. Douthwaite, J. Houghton, B. M. Kariuki, *Chem. Comm.* **2004**, 698

coordiné au $[\text{Rh}(\text{CO})_2\text{Cl}]_2$. L'analyse en infra-rouge de la bande CO du complexe résultant reflète le fort caractère σ donneur et le faible caractère π accepteur de ce ligand.³⁹

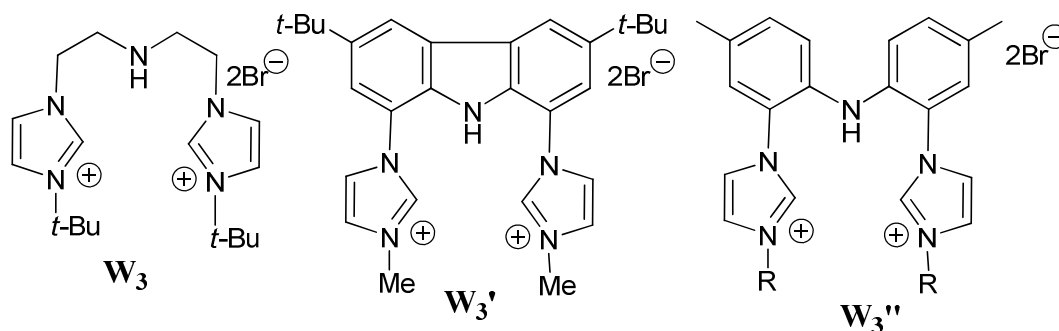


Schéma 25 : Dérivés bis-imidazoliums-amines

Plus récemment, la synthèse du dérivé W_3'' ainsi que celle du complexe du palladium bis-carbènes-amidure ont été décrites. Le complexe du palladium a été utilisé pour la catalyse de la réaction de Suzuki.

A.5.3. Ligands pinceurs PNP

Peu de ligand pinceur PNP portant une chaîne alkyle amine du type X_3 a été développé. Leur chimie de coordination reste peu exploitée. Néanmoins, des complexes de l'iridium(I) et du ruthénium(II) ont été isolés.⁴⁰

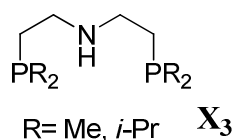


Schéma 26 : Ligands pinceurs PNP

En 2003, l'équipe de Liang a mis au point la synthèse d'un nouveau ligand pinceur PNP du type Y_3 avec $\text{R} = \text{Ph}$ et $\text{R}_1 = \text{H}$, le premier à avoir été synthétisé.^{41a} Depuis d'autres équipes se sont intéressées à ce type ligand et d'autres ligands pinceurs PNP différant par leur substituant sur le phosphore et sur le phényle ont été synthétisés. Leur chimie de coordination s'est

³⁹ M. Moser, B. Wucher, D. Kunz, F. Rominger, *Organometallics* **2007**, 26, 1024

⁴⁰ a) A. Friedrich, M. Drees, M. Kaas, E. Herdtweck, S. Schneider, *Inorg. Chem.* **2010**, 49, 5482 b) A. Choualeb, A. J. Lough, D. G. Gusev, *Organometallics* **2007**, 26, 3509 c) J. Meiners, A. Friedrich, E. Herdtweck, S. Schneider, *Organometallics* **2009**, 28, 6331 d) A. Friedrich, R. Ghosh, R. Kohl, E. Herdtweck, S. Schneider, *Organometallics* **2009**, 28, 708

⁴¹ a) L. C. Liang, J. M. Jin, C. H. Hung, *Organometallics* **2003**, 22, 3007 b) A. M. Winter, K. Eichele, H. G. Mack, S. Potuznik, H. A. Mayer, W. C. Kaska, *J. Organomet. Chem.* **2003**, 682, 149 c) H. Fan, B. M. Foxman, O. V. Ozerov, *Organometallics* **2004**, 23, 326

avérée extrêmement riche. Notamment, les ligands dérivés R= *i*-Pr ont eue un succès en terme de coordination et de réactivité du centre métallique étant donné le fort caractère donneur de la phosphine. Une récente revue présente la chimie de coordination de ces ligands antérieure à 2006.⁴²

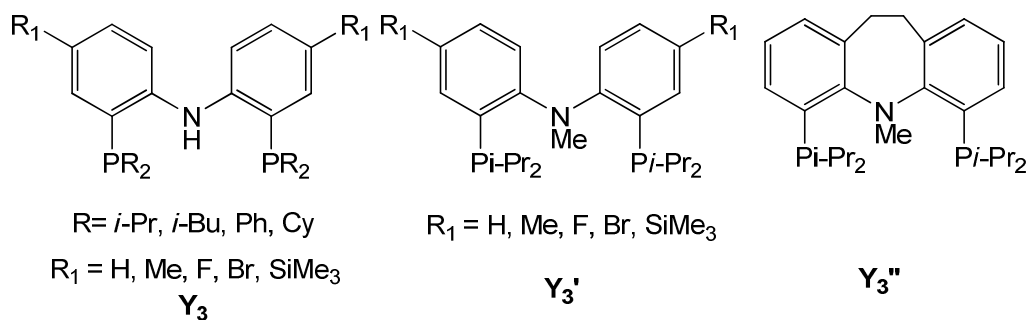


Schéma 27: Différents ligands pinceur PNP

Ci-dessous, seuls les travaux récents impliquant ces ligands seront répertoriés.

L'équipe de Mindiola est l'une des équipes à s'intéresser à ce type de ligand et étudier sa chimie de coordination et la réactivité des complexes obtenus. Ainsi, un complexe bimétallique de diazote de cobalt a été isolé par réduction par du Na/naphtalène du complexe de [(PNP)Co(II)Cl] sous atmosphère de diazote.⁴³

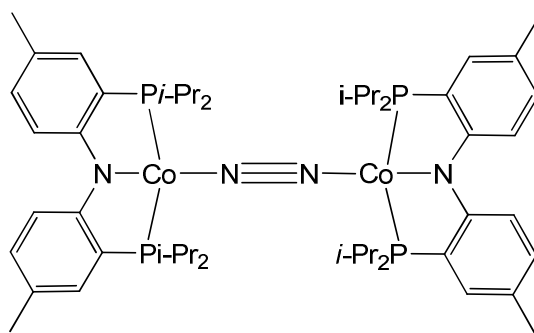


Schéma 28 : Exemple d'activation du diazote par le cobalt

Des complexes alkylidènes et alkylidynes du titane ont été également synthétisés.⁴⁴ La réaction des complexes alkylidènes avec LiPHR et LiNHAr a permis par la suite d'avoir accès aux complexes imide-alkyles et phosphinidène-alkyles du titane par α -migration d'hydrogène au sein de la sphère de coordination.

⁴² L. C. Liang, *Coord. Chem. Rev.* **2006**, 250, 1152

⁴³ A. R. Fout, F. Basuli, H. Fan, J. Tomaszewski, J. C. Huffman, M. H. Baik, D. J. Mindiola, *Angew. Chem. Ed. Int.* **2006**, 45, 3261

⁴⁴ D. J. Mindiola, *Acc. Chem. Res.* **2006**, 39, 813

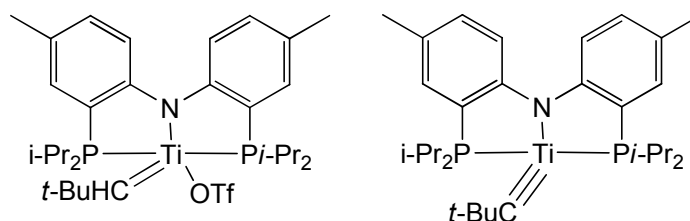


Schéma 29: Exemple de complexes alkylidènes et alkylidynes

Des complexes d'argent et de thallium ont été préparés⁴⁵ et un complexe bimétallique diradical de nickel a été isolé.⁴⁶

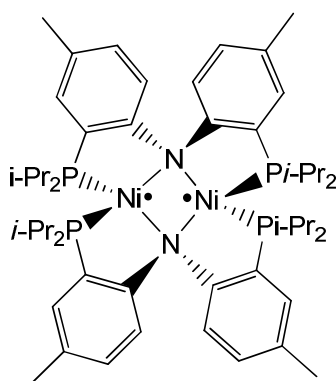


Schéma 30 : Complexe bimétallique diradical de nickel

L'étude de coordination au scandium a récemment été menée à bien et l'étude de réactivité a permis d'isoler des complexes oxoscandium⁴⁷, imidoscandium⁴⁸ et phosphinidènes⁴⁹ de scandium.

⁴⁵ J. C. DeMott, F. Basuli, U. J. Kilgore, B. M. Foxman, J. C. Huffman, O. V. Ozerov, D. J. Mindiola, *Inorg. Chem.* **2007**, 46, 6271

⁴⁶ D. Adhikari, S. Mossin, F. Basuli, B. R. Dible, M. Chipara, H. Fan, J. C. Huffman, K. Meyer, D. J. Mindiola, *Inorg. Chem.* **2008**, 47, 10479

⁴⁷ J. Scott, H. Fan, B. F. Wicker, A. R. Fout, M. H. Baik, D. J. Mindiola, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, 130, 14438

⁴⁸ J. Scott, F. Basuli, A. R. Fout, J. C. Huffman, D. J. Mindiola, *Angew. Chem. Ed. Int.* **2008**, 47, 8502

⁴⁹ B. F. Wicker, J. Scott, J. G. Andino, X. Gao, H. Park, M. Pink, D. J. Mindiola, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, 132, 3691

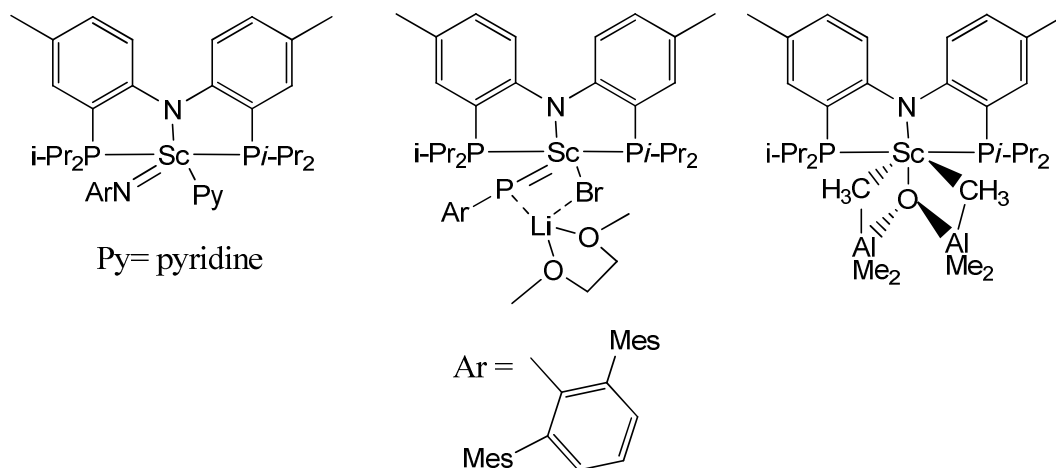


Schéma 31: Complexes du scandium

L'équipe de Liang a quant à elle étudié la coordination de ces ligands au nickel et la réactivité des complexes obtenus. L'activation d'un C-H du benzène a ainsi été observée quand le complexe hydruure ou alkyle a été mis en réaction avec le benzène en présence d'un acide de Lewis tel que triméthylaluminium (AlMe_3).⁵⁰

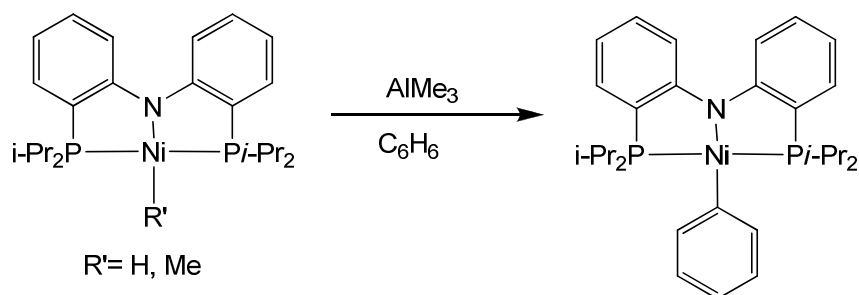


Schéma 32: Activation C-H observé dans les complexes du nickel

La substitution du chlore par réaction avec des organomagnésiens a donné accès à des complexes alkyls de nickel qui ont alors été utilisés en catalyse de couplage de Kumada.⁵¹

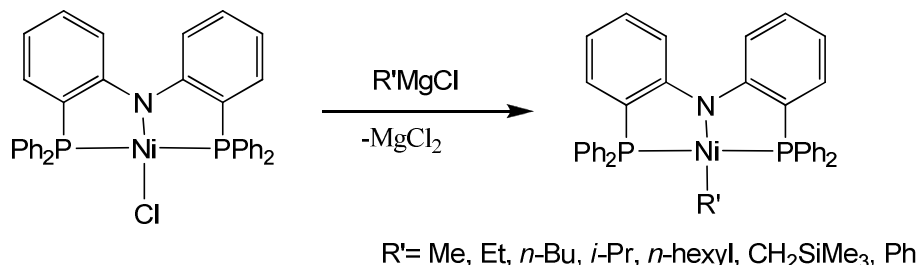


Schéma 33 : Réactivité vis-à-vis de Grignard

⁵⁰ L. C. Liang, R. S. Chien, Y. C. Huang, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, 128, 15562

⁵¹ L. C. Liang, P. S. Chien, J. M. Lin, M. H. Huang, Y. L. Huang, J. H. Liao, *Organometallics*, **2006**, 25, 1399

L'équipe d'Ozerov a aussi développé et étudié la chimie de coordination de ces ligands. Des complexes de rhodium et d'iridium ont été ainsi développés et des activations C-H et C-halogène intermoléculaires ont été observées avec le chlorobenzène, le fluorobenzène.⁵²

La coordination de ces ligands au palladium a été aussi menée à bien. La réactivité des complexes obtenus a été étudiée et des réactivités fortes intéressantes ont été observées.⁵³ En effet, sous irradiation, la formation d'un dimère est observée. Ce dernier est capable d'activer l'ammoniac, l'eau et le dihydrogène via l'addition de l'entité Y-H.

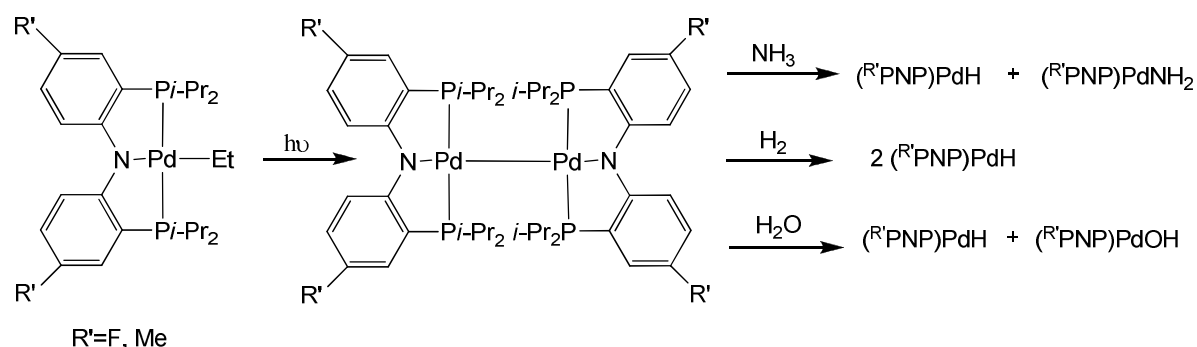


Schéma 34: Addition du dimère Pd(I)-Pd(I) dans NH_3 , H_2 et H_2O

Récemment, des complexes de lanthanides et d'uranium ont été développés.⁵⁴

A.5.4. Ligand pinceur NNN

Un ligand pinceur bis-iminophosphorane-amine a été synthétisé récemment.⁵⁵ Sa coordination au nickel a conduit à des complexes qui ont été efficaces en catalyse de couplage croisé de Kumada⁵³ (couplage d'organomagnésiens à des chlorobenzènes) et Negishi (couplage d'organozinciques à des chlorobenzènes).⁵⁶

⁵² a) L. Fan, S. Parkin, O. V. Ozerov, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, 128, 15562 b) S. Gatard, C. H. Chen, B. M. Foxman, O. V. Ozerov, *Organometallics*, **2008**, 27, 6257

⁵³ a) C. M. Fafard, O. V. Ozerov, *Inorg. Chim. Acta* **2007**, 360, 286 b) C. M. Fafard, D. Adhikari, B. M. Foxman, D. J. Mindiola, O. V. Ozerov, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, 129, 10318

⁵⁴ a) J. D. Masuda, K. C. Jankusen, O. V. Ozerov, K. J. T. Noonan, D. P. Gates, B. L. Scott, J. L. Kinplinger, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, 130, 2408 b) T. Cantat, B. L. Scott, O. V. Ozerov, D. E. Morris, J. L. Kinplinger, *Inorg. Chem.* **2009**, 48, 2114 c) T. Cantat, C. R. Graves, B. L. Scott, J. L. Kinplinger, *Angew. Chem. Ed. Int.* **2009**, 48, 3681 d) L. Zhang, T. Suzuki, Y. Luo, M. Nishiura, Z. Hou, *Angew. Chem. Ed. Int.* **2007**, 46, 1909

⁵⁵ Z.-X. Wang, L. Wang, *Chem. Comm.* **2007**, 2423

⁵⁶ L. Wang, Z.-X. Wang, *Org. Lett.* **2007**, 21, 4335

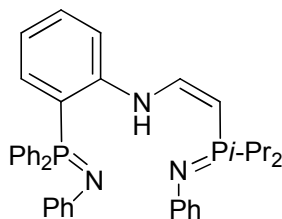


Schéma 35: Ligand pinceur NNN

Intéressés par la richesse de la chimie de coordination développée à partir des ligands PNP à porteur de phosphines donneuses (iso-propyl) popularisé par Ozerov, nous avons envisagé le développement de la version iminophosphorane (fonction donneuse aussi). Deux versions de ligands pinceurs NNN l'une dite flexible l'autre rigide (présentée ci-dessous) ont été préparées. La version flexible ne sera pas présentée pour des raisons de confidentialité (brevet à l'étude).

A. Synthèse du ligand NNN

La première étape de la synthèse du ligand a été de synthétiser la diamine **31** (non commerciale). La synthèse, décrite dans la littérature, s'est faite en deux étapes : la première étant un couplage au cuivre de l'*ortho*-iodonitrobenzène et l'*ortho*-nitroaniline,⁵⁷ la deuxième la réduction des fonctions nitro.⁵⁸

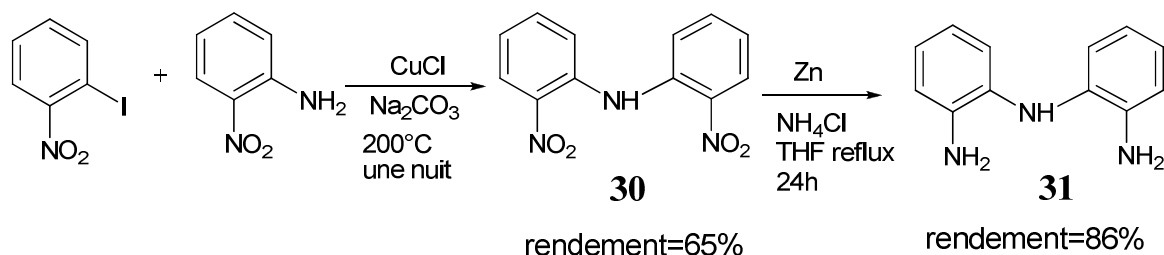


Schéma 36: Synthèse de la diamine

La diamine ainsi obtenue a été ensuite utilisée dans la réaction de Kirsanov. Le piégeage des adduits bromés de la triphénylphosphine et le triéthylphosphine par cette diamine a été d'abord mené en présence de deux équivalents de triéthylamine ou de tributylamine (pour capter le HBr formé). Cependant, la difficulté à séparer les sels de ces amines des sels aminophosphonium formés a conduit à de faibles rendements. Finalement, la synthèse a été

⁵⁷ D. Chen, A. E. Martell, Y. Sun, *Inorg. Chem.* **1989**, 28, 2647

⁵⁸ R. R. Schrock, J. Lee, L. C. Liang, W. M. Davis, *Inorg. Chim. Acta* **1998**, 270, 353

optimisée en utilisant un demi-équivalent de DABCO (dont les sels précipitent dans le dichlorométhane), ce qui a permis d'isoler les sels d'aminophosphonium **32** et **33** avec de bons rendements.

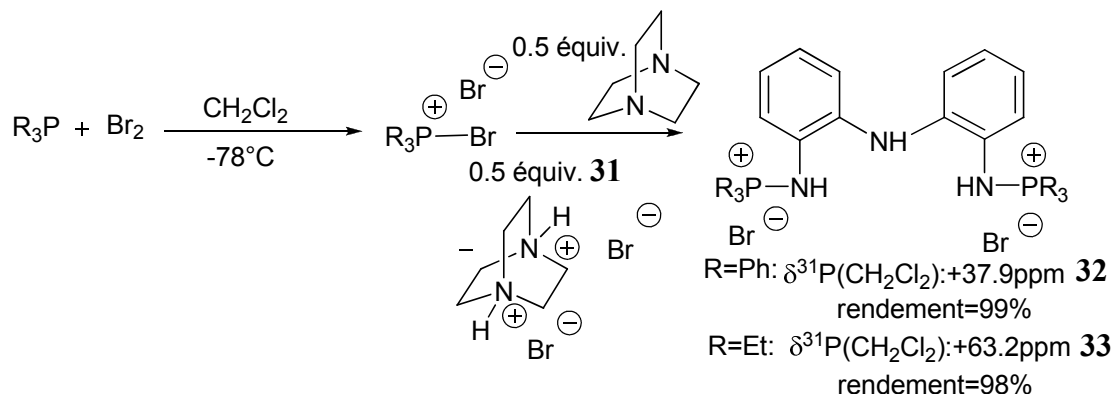


Schéma 37: Synthèse de l'aminophosphonium

Après filtration des sels du DABCO, la concentration de la solution (par évaporation), l'ajout de THF ou d'éther diéthylique a entraîné la précipitation des aminophosphoniums. Les sels aminophosphonium **32** et **33** ont été alors isolés sous forme de solides mauves avec de bons rendements et caractérisés par RMN multinucléaires et analyse élémentaire.

Des cristaux analysables par diffraction des rayons X ont été obtenus par diffusion lente d'éther diéthylique dans une solution concentrée du sel **32** dans le dichlorométhane. Une vue de la structure et les paramètres les plus significatifs sont présentés ci-dessous.

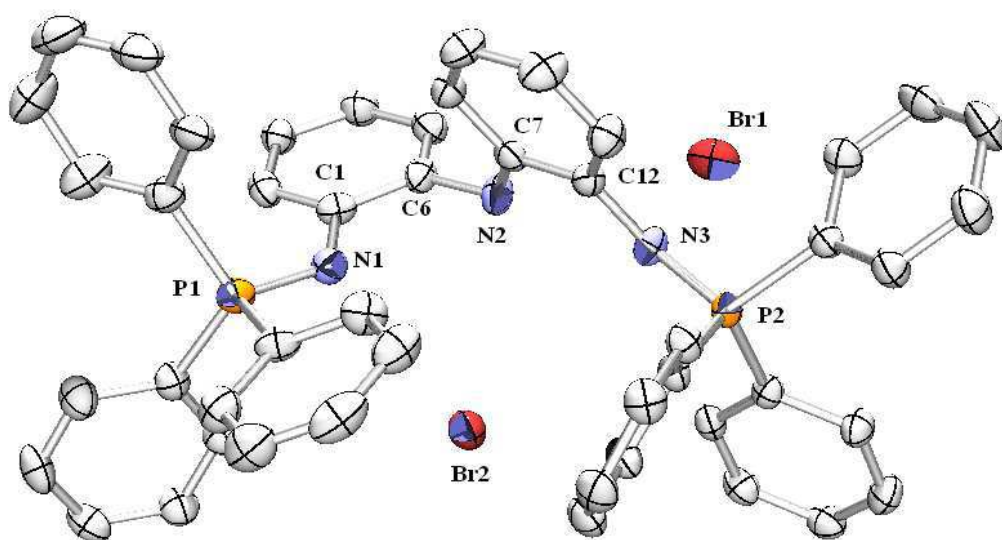


Figure 6 : Vue ORTEP de **32** : Ellipsoïdes thermiques dessinés à une probabilité de 50%. Les atomes d'hydrogène ont été omis pour plus de clarté. Distances (Å) et angles (°) sélectionnés: P1-N1 1.634(3), P2-N3 1.639(3), N1-C1 1.424(4), N2-C7 1.408(4), C1-C6 1.400(5), C7-C12 1.405(5), N2-C6 1.418(4), N3-C12 1.436(4) ; C1-N1-P1 128.1(3), C12-N3-P2 124.4(2), C1-

C6-N2 121.3(3), C7-C12-N3 117.9(3), C7-N2-C6 121.0(3), C6-C1-N1 116.9(3), C12-C7-N2 119.5(3)

Il est à noter que les trois azotes ne sont pas dans le même plan. N3 est en effet à un angle de 121° par rapport au plan formé par N1-C1-C6-N2. Par ailleurs, les liaisons P-N sont de longueurs normales (1.639(3)Å et 1.634(3)Å) pour un sel d'aminophosphonium.

Les dérivés bis(iminophosphoranes)amines ont été préparés avec succès par déprotonation des sels correspondants par deux équivalents de base. Dans le cas du sel **32**, la déprotonation a été menée par ajout de deux équivalents de méthyllithium dans une suspension du sel dans le THF à -78°C. Après la disparition de la suspension, la RMN³¹P{H} de solution marron montre un seul pic à +1.99 ppm caractéristique de la fonction iminophosphorane.

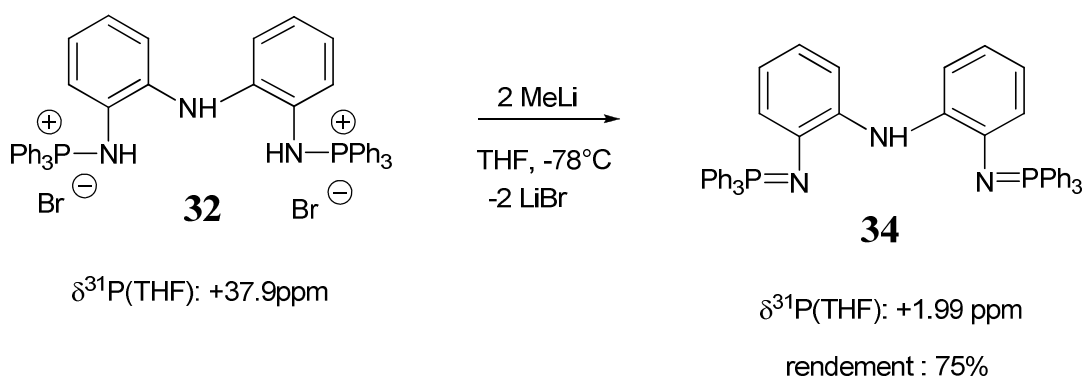


Schéma 38: Synthèse du dérivé iminophosphorane/amine **34**

Après évaporation du THF, du toluène a été ajoutée au milieu pour pouvoir éliminer les sels de lithium (LiBr) par filtration. Mais le bis(iminophosphorane)amine **34** est peu soluble dans ce solvant et précipite alors avec les sels. Il y a alors eu recours au dichlorométhane, dans lequel le bis(iminophosphorane)amine **34** est stable quelques heures, pour cette opération. Ainsi après élimination des sels de lithium et évaporation du dichlorométhane, le bis(iminophosphorane)amine **34** est isolé sous forme d'un solide marron clair par précipitation dans l'hexane (rendement de 75%). Il a été caractérisé par RMN multinoyaux, en RMN du proton, le signal correspondant au NH est bien visible sous la forme d'un singulet à +8.84 ppm dans le THF-d⁸. Une structure RX de cristaux obtenus par diffusion d'hexane dans une solution concentrée de **34** dans le dichlorométhane a été obtenue. Une vue ORTEP de cette structure est représentée ci-dessous ainsi que les paramètres les plus significatifs.

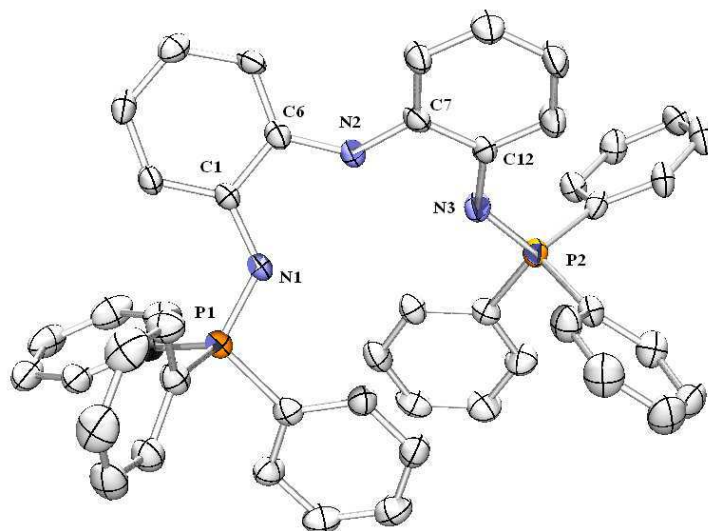


Figure 7 : Vue ORTEP de **34**. Ellipsoïdes thermiques dessinés à une probabilité de 50%. Les atomes d'hydrogène ont été omis pour plus de clarté. Distances (Å) et angles (°) sélectionnés: P1-N1 1.575(4), P2-N3 1.559(4), N1-C1 1.392(6), N2-C7 1.383(6), C1-C6 1.427(6), C7-C12 1.416(7), N2-C6 1.395(6), N3-C12 1.391(6) ; C1-N1-P1 127.2(3), C12-N3-P2 131.3(3), C1-C6-N2 115.6(4), C7-C12-N3 116.3(4), C7-N2-C6 130.3(4), C6-C1-N1 115.9(4), C12-C7-N2 115.4(3)

Dans cette structure, le bis(iminophosphorane)-amine est moins distordu que le sel bis(aminophosphonium)-amine. En effet, N3 n'est plus qu'à un angle de 81.8° du plan N1-C1-C6-N2. Là aussi, les distances P-N sont normales (1.575(4) Å et 1.559(4) Å) pour un iminophosphorane.

Dans le cas du sel aminophosphonium **33**, la déprotonation peut se faire soit avec du méthyllithium (MeLi) soit avec de l'héxaméthylidisilazane de potassium du KHMDS. Il a été préféré de mener la réaction avec deux équivalents (KHMDS). L'avantage de cette base tient à la formation de sels de bromure de potassium (KBr) qui ne sont pas solubles dans le THF et peuvent être éliminés par simple filtration. Du THF a été alors ajouté à un mélange du KHMDS et du sel **33** qui se solubilise alors. La solution devient marron et les sels de KBr précipitent dans le milieu réactionnel. Après simple filtration sous N₂ et évaporation du THF, le bis(iminophosphorane)amine **35** a été isolé sous forme d'un solide marron après lavage à l'hexane. Le bis(iminophosphorane)amine **35** est caractérisé en RMN³¹P{H} par un singulet à +21.26 ppm et en RMN du proton, le signal correspondant à NH par un singulet à +8.48 ppm.

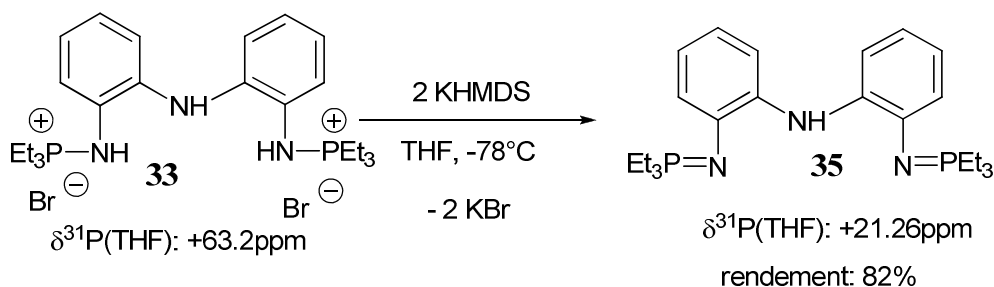


Schéma 39: Synthèse du dérivé bis(iminophosphorane)amine 35

Les dérivés bis(iminophosphorane)amine **34** et **35** ainsi isolés, leurs versions bis(iminophosphorane)amidure ont été ensuite synthétisées.

Le bis(iminophosphorane)amidure **36** a été obtenu directement à partir de **32** par ajout de trois équivalents de méthyllithium à une suspension de l'aminophosphonium dans le THF à -78°C. Le milieu réactionnel devient marron puis rouge et la $\text{RMN}^{31}\text{P}\{\text{H}\}$ du brut réactionnel montre un seul pic à +13.5 ppm.

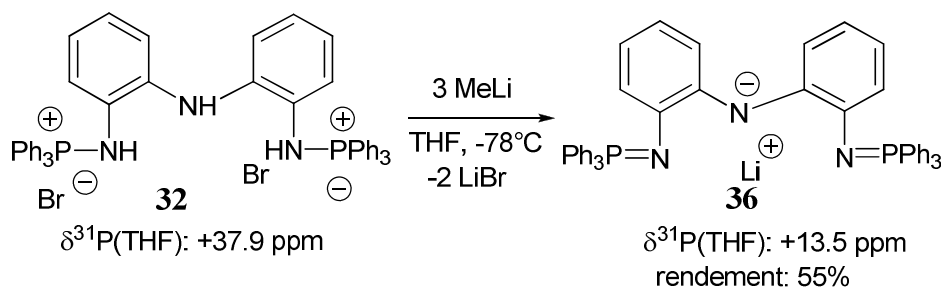


Schéma 39: Synthèse du dérivé bis(iminophosphorane)amidure 36

Après évaporation du THF, du toluène est ajouté au milieu pour y faire précipiter les sels LiBr mais là encore le produit est peu soluble dans le toluène ; ce qui explique le rendement moyen obtenu. Après filtration et plusieurs lavages du précipité avec le toluène, la solution est évaporée et le solide résultant est lavé à l'hexane. Le bis(iminophosphorane)amidure **36** est obtenu sous forme d'un solide marron-rouge avec un rendement de 55%. La RMN du proton dans le THF-d^8 confirme l'absence du signal correspondant au NH donc la formation de l'amidure. La structure de cet anion a été résolue par analyse aux rayons X d'un cristal obtenu par évaporation lente d'une solution saturée du brut réactionnel. Une vue ORTEP de cette structure ainsi que les paramètres les plus significatifs sont représentés ci-dessous.

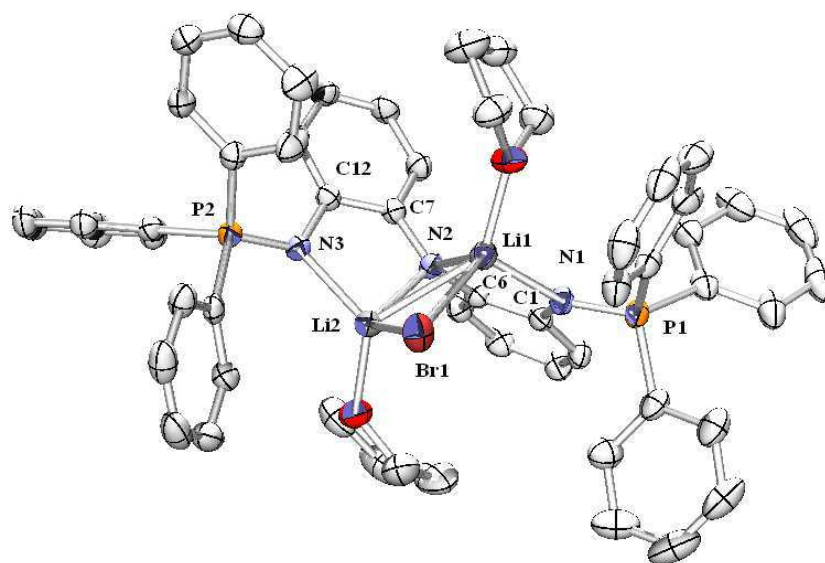


Figure 8 : Vue ORTEP de **36** : Ellipsoïdes thermiques dessinés à une probabilité de 50%. Les atomes d'hydrogène ont été omis pour plus de clarté. Distances (Å) et angles (°) sélectionnés Br1-Li2 2.525(5), Br1-Li1 2.553(4), P1-N1 1.581(2), P2-N3 1.587(2), N1-C1 1.422(3), N2-C7 1.391(3), C1-C6 1.421(4), C7-C12 1.425(4), N2-C6 1.412(3), N3-C12 1.425(3), N1-Li1 1.999(5), N2-Li1 2.066(5), N3-Li2 2.019(5), N2-Li2 2.028(4), O1-Li1 1.942(4), O2-Li2 1.997(5), Li1-Li2 2.662(6); Li1-Br1-Li2 63.2(1), Li2-N2-Li1 81.1(2), C1-N1-P1 125.0(2), O1-Li1-N2 114.8(2), O1-Li1-N1 109.3(2), N1-Li1-Br1 115.3(2), N2-Li2-Br1 108.9(2) C6-N2-C7 117.9(2) ; N1-Li1-N2-Li2 110.09

La structure RX montre la présence d'un LiBr dans la maille. Ainsi, il y a deux lithiums dans le complexe, chacun stabilisé par une fonction iminophosphorane, l'amidure central, le brome et une molécule de THF. Le bis(iminophosphorane)amidure est ici très distordu (angle dièdre N3-C6-N2-N1 de +140.8°). A noter que N2 n'est pas équidistant des lithiums (N2-Li1 2.066(5) et N2-Li2 2.028(4)). Par ailleurs, la présence de LiBr dans la structure n'est que peu suprenante, le monocristal analysé est obtenu des essais de cristallisation du brut réactionnel dont les sels n'ont pas été précipités.

Le bis(iminophosphorane)amidure **37** est lui aussi obtenu directement de la réaction de trois équivalents de méthyllithium et du sel d'aminophosphonium **33** en suspension dans le THF à -78°C. La réaction s'accompagne de la solubilisation complète du sel et d'un changement de

couleur : marron puis rouge. La RMN³¹P{H} du brut réactionnel confirme que la réaction est totale : un seul pic à +31.5 ppm est observé.

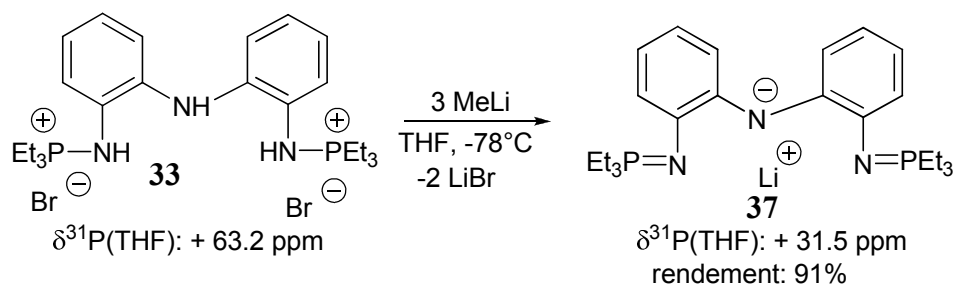
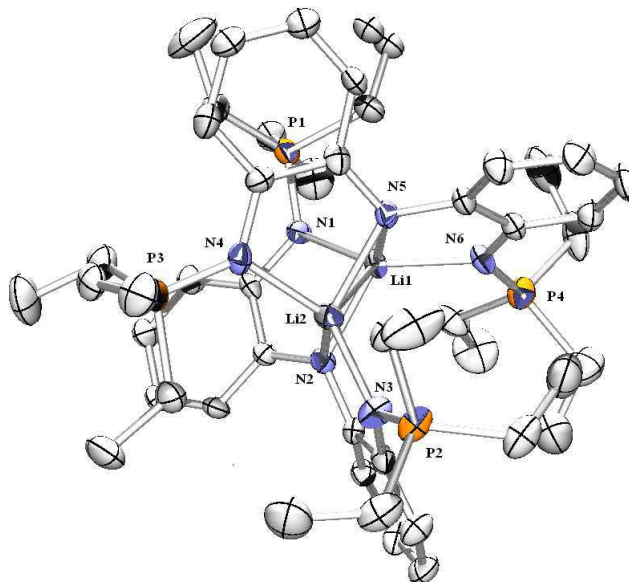


Schéma 40 : Synthèse du dérivé bis(iminophosphorane)amidure 37

Après évaporation du THF, l'ajout du toluène au milieu réactionnel a permis d'éliminer aisément les sels LiBr par simple filtration. L'évaporation du THF puis l'ajout d'hexane au résidu de la réaction ont permis d'isoler **37** sous forme d'un solide marron-rouge avec un rendement de 91%. Le bis(iminophosphorane)amidure **37** a été caractérisé par RMN multinoyaux et une structure RX d'un monocristal obtenu par diffusion d'hexane dans une solution concentrée de **37** dans le THF a été obtenue. Une vue ORTEP de cette structure ainsi que les paramètres les plus significatifs sont représentés ci-dessous.



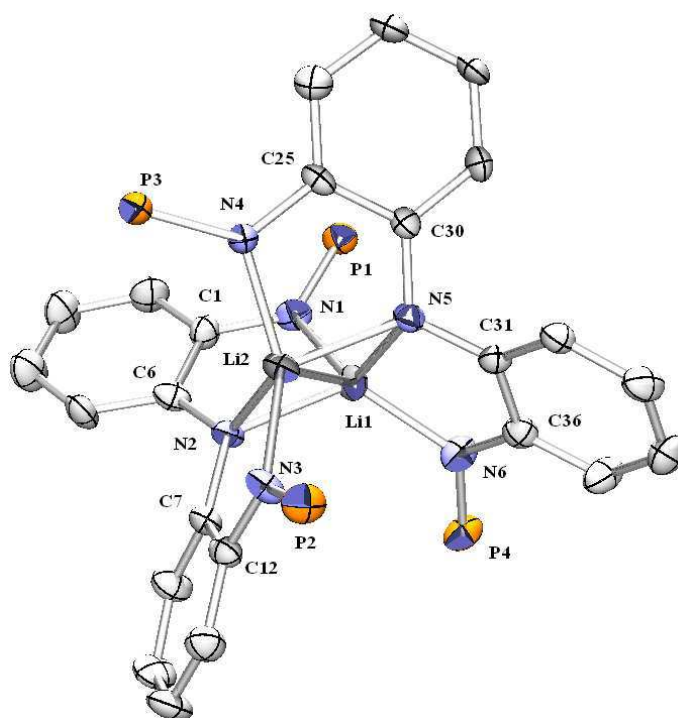


Figure 9 : Vue ORTEP de **37** Ellipsoïdes thermiques dessinés à une probabilité de 50%. Les atomes d'hydrogène ont été omis pour plus de clarté. Sur la vue du bas, les éthyles ont été aussi omis pour plus de clarté. Distances (Å) et angles (°) sélectionnés P1-N1 1.587(3), P2-N3 1.570(3), N1-C1 1.415(5), N2-C7 1.397(3), N2-C6 1.389(5), N1-Li1 1.982(7), N2-Li1 2.084(6), N3-Li2 1.986(7), N2-Li2 2.059(7), N5-Li1 2.067(7), N5-Li2 2.050(7), N6-Li1 1.947(7), N4-Li2 1.964(7), Li1-Li2 2.34(1); Li1-N5-Li2 69.2(3), Li2-N2-Li1 68.8(3), C1-N1-P1 127.9(3), Li2-N2-Li1 68.8(3), C6-N2-Li2 124.4(3), N6-Li1-N1 130.5(4), N5-Li1-N2 110.2(3), N5-Li2-N2 111.8(3),

La structure RX montre que le bis(iminophosphorane)amidure **37** s'organise en une structure dimérique à l'état solide autour d'un fragment N_2Li_2 . Chaque lithium est stabilisé par les fonctions amidures des deux ligands et deux fonctions iminophosphoranes de deux ligands différents. Là aussi, le bis(iminophosphorane)amidure est distordu (angle dièdre N3-C6-N2-N1 de +139.8°). Il est à noter que la distance Li1-Li2 est plus courte que celle mesurée dans la structure du bis(iminophosphorane)amidure **36** (2.34 Å pour **37** contre 2.66 Å pour **36**). Par ailleurs, cette structure est similaire à celle obtenue pour le lithien du ligand NNN développé par l'équipe de Hu.²⁶

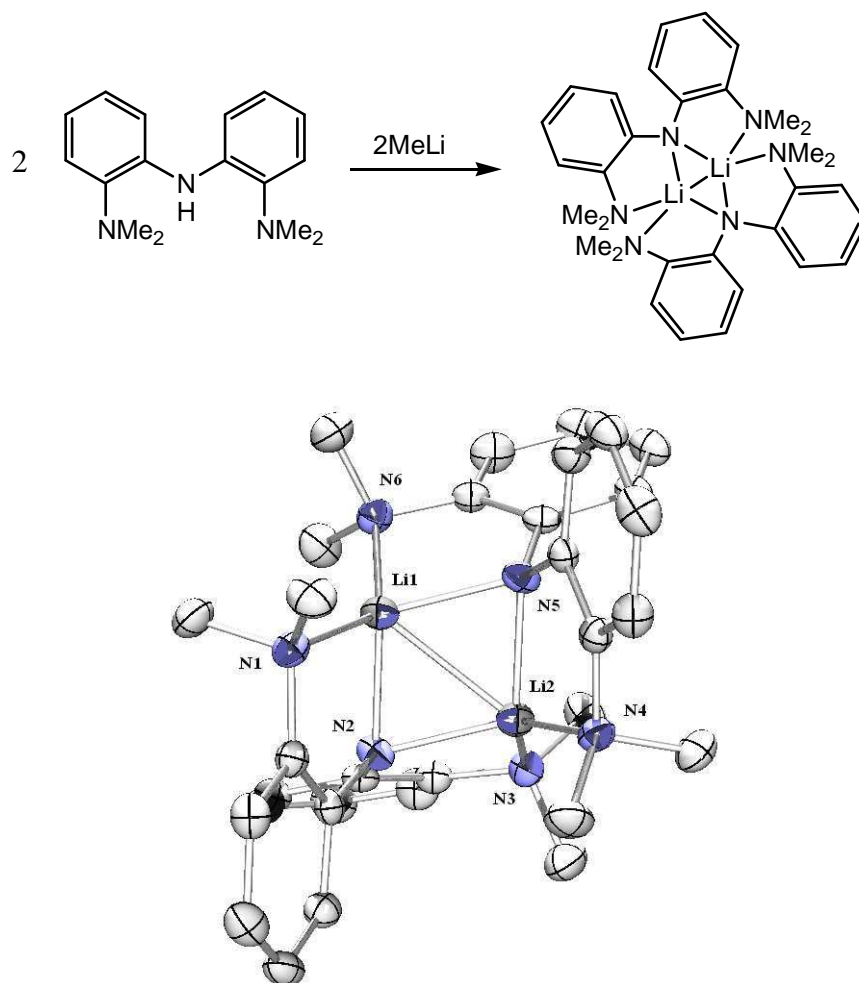


Schéma 41 : Structure RX similaire d'un ligand NNN

D'ailleurs, quelques distances et quelques angles se sont avérés être proches : par exemple Li(1)-Li(2) est de 2.40(2) Å dans la structure de Hu contre 2.34(1) Å pour **37** et l'angle N(2)-Li(1)-N(5) est de 106.4(3)° dans celle de Hu et de 110.2(3)° pour **37**.

Une fois, les bis(iminophosphoranes)amidures isolés et caractérisés, l'étude de leur chimie de coordination a pu débuter.

B. Coordination

La coordination a été d'abord testée avec le bis(iminophosphorane)amidure **36** avec différents précurseurs [Pd(COD)Cl₂], [Rh(COD)Cl]₂, [PtCODCl₂]. Mais aucune réaction n'a eu lieu. Pensant que l'encombrement du ligand **36** pouvait être à l'origine de ces échecs, nous nous sommes alors tournés vers l'étude de coordination de **37**.

La coordination de **37** au zirconium(IV) a donné plus de satisfactions. Un équivalent du précurseur $[\text{ZrCl}_4(\text{THF})_2]$ est ajouté au bis(iminophosphorane)amidure **37** formé *in-situ* dans le THF à partir du sel aminophosphonium **33**. La solution initialement rouge devient marron et la coordination est confirmée par la RMN du phosphore qui montre un singulet à +52.0 ppm.

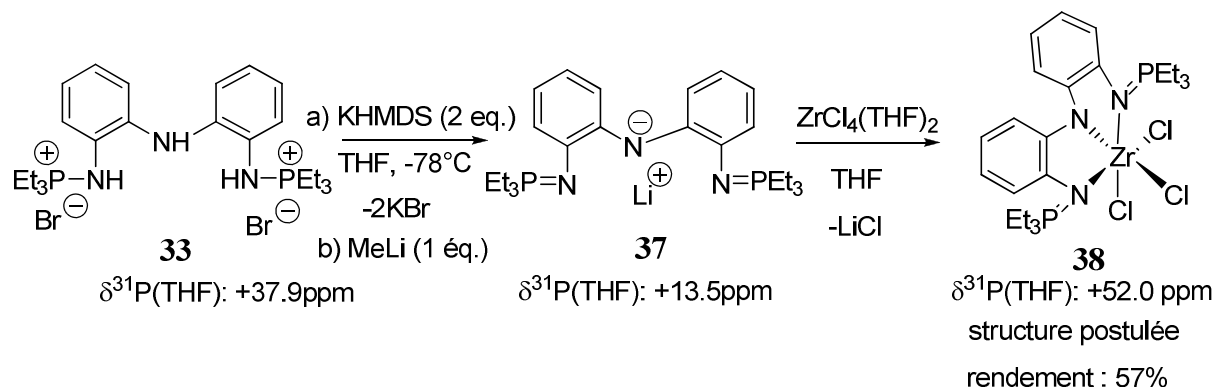


Schéma 42: Coordination de 45 au zirconium

Après évaporation du THF, l'ajout du dichlorométhane a permis d'éliminer les sels LiCl . Après évaporation du dichlorométhane et lavage à l'hexane, le complexe **38** a été isolé avec un rendement de 57% et caractérisé par RMN multinoyaux. La coordination s'accompagne d'un déblindage du signal du phosphore et de celui des protons des groupements éthyles par rapport au bis(iminophosphorane)-amidure ou au bis(iminophosphorane)-amine. Par ailleurs, les protons du CH_2 de l'éthyle apparaissent inéquivalents. En effet, il est observé un multiplet intégrant pour 6 à +2.17 ppm et un doublet quadruplet intégrant aussi pour 6 à +2.46 ppm. Cependant comme, aucune structure n'a été obtenue malgré plusieurs tentatives de cristallisation, il est délicat d'avancer une explication. La structure est donc postulée (schéma 42).

Par la suite, la coordination de **37** a été menée aux métaux du groupe X (nickel et palladium). L'ajout d'un équivalent de $[\text{NiBr}_2(\text{DME})]$ au bis(iminophosphorane)amidure **37** en solution dans le THF a conduit à changement de couleur de la réaction de rouge à vert. La RMN $^{31}\text{P}\{\text{H}\}$ du brut réactionnel ne montre aucun signal ; ce qui semble suggérer la formation d'une structure tétraédrique.

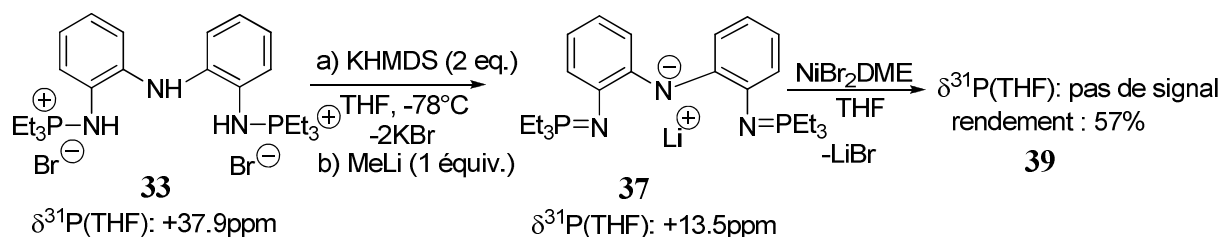


Schéma 43: Coordination du bis(iminophosphorane)amidure 37 au nickel

La formation du complexe a été confirmée par analyse élémentaire. Cependant, aucun crystal pouvant être analysé par diffraction des rayons X n'a été obtenu.

Dans le cas de la coordination avec le palladium, l'ajout d'un équivalent du précurseur $[\text{PdCl}_2(\text{SMe}_2)_2]$ au dérivé bis(iminophosphorane)amidure **37** entraîne un changement couleur du milieu réactionnel de rouge à bleu puis la formation d'un précipité bleu. La $\text{RMN}^{31}\text{P}\{\text{H}\}$ confirme la coordination par un signal à +53.8 ppm (à noter que ce déplacement est dans la même zone que celui du complexe du zirconium précédemment évoqué).

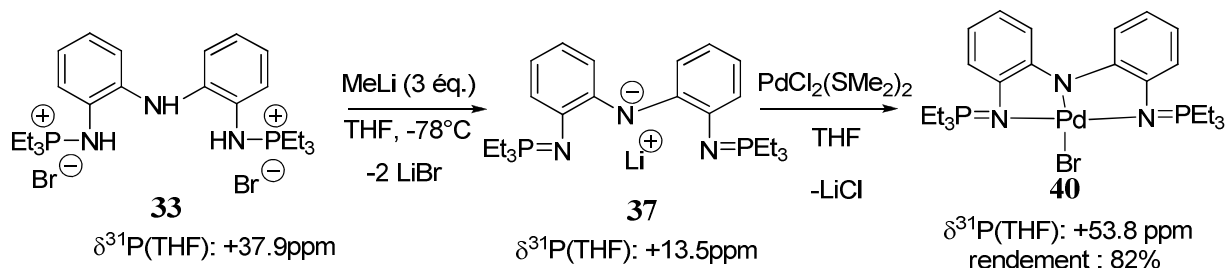


Schéma 45: Coordination du bis(iminophosphorane)amidure 37 au palladium

Après filtration et lavage à l'hexane, le complexe est isolé sous forme d'un solide bleu avec un rendement de 82%. Il a été caractérisé par RMN multinoyaux et des monocristaux analysables par diffraction des rayons X ont été obtenus par diffusion lente d'hexane dans une solution de **40** dans le benzène. Une vue ORTEP de la structure obtenue et les paramètres les plus significatifs sont représentés ci-dessous.

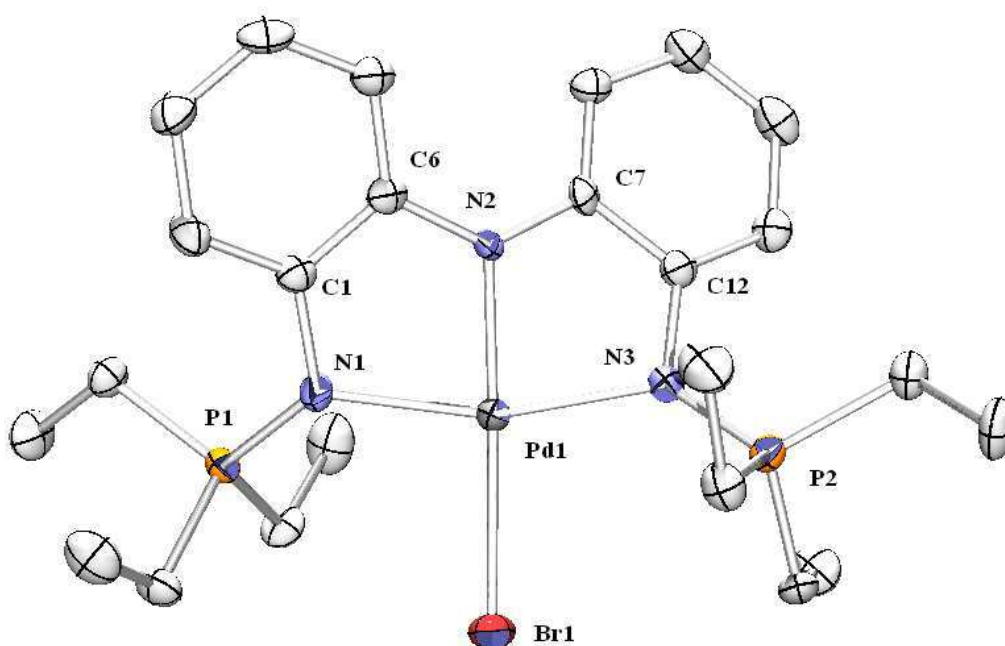


Figure 10 : Vue ORTEP de **40** Ellipsoïdes thermiques dessinés à une probabilité de 50%. Les atomes d'hydrogène ont été omis pour plus de clarté. Distances (Å) et angles (°) sélectionnés : Pd1-N2 1.969(4), Pd1-N1 2.059(4), Pd1- N3 2.068(5), Pd1-Br1 2.5019(6), P1-N1 1.631(5), P2-N3 1.629(5), N2-C6 1.408(7), N2-C7 1.380(6) ; N2-Pd1-N3 81.2(2), N2-Pd1-N1 81.6(2), N3-Pd1-N1 162.8(2), N2-Pd1-Br1 177.4(1), N3-Pd1-Br1 101.0(1), N1-Pd1-Br1 96.3(1).

Le complexe **40** a une structure de géométrie plan carré distordu (déviation par rapport la planarité : +1.04°). L'angle N(1)-Pd(1)-N(3) est de 162.8° et est plus petit comparé à celui du complexe du ligand bis(quinoliny)amidure (BQA) $\{[(C_9H_6N)_2N]PdCl\}$ de Peters (N(1)-Pd(1)-N(3) 165.10°.³⁵ La distance Pd(1)-N(1) de 2.059 Å est plus longue que celle observée dans ce même complexe (Pd(1)-N(1) 2.011Å). Les distances Pd(1)-N(2) sont quant à elle proches (1.969Å pour **40** versus 1.962Å pour le complexe de BQA).

La structure RX montre également la présence d'un brome dans le complexe alors qu'on s'attendait à un chlore (précurseur de départ $[PdCl_2(SMe_2)_2]$). Cette observation se justifie par un échange d'anion dû à la présence dans la solution de LiBr (qui n'a pas été enlevé avant l'ajout du précurseur). L'analyse élémentaire de **40** confirme que cet échange est total.

En parallèle de cette réaction, le précurseur $[PdCl_2(SMe_2)_2]$ a aussi été ajouté au dérivé bis(iminophosphorane)amidure **36** formé *in-situ* à partir de **32**.

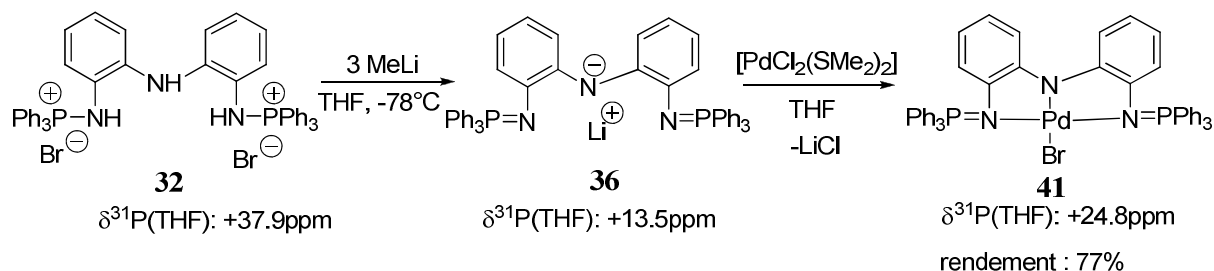


Schéma 46: Coordination du bis(iminophosphorane)amidure 36

La coordination est indiquée par un changement de couleur de rouge à vert puis par la formation d'un précipité vert. La RMN³¹P{H} confirme cette coordination, un seul singulet à +24.8 ppm est observé. Contrairement à ce qu'on pensait le bis(iminophosphorane)amidure, malgré son encombrement, se prête bien à la coordination mais le choix du précurseur métallique est important. En effet, il est nécessaire que celui-ci porte des ligands labiles comme SMe₂. En présence de COD, la coordination est trop lente et l'amidure se reprotoque avant de se coordonner.

Le complexe **41** est alors isolé par simple filtration sous forme d'un solide vert avec un rendement de 77%. Il a été analysé par RMN multinucléaires et une structure RX a été obtenue d'un monocristal issu de la diffusion lente d'hexane dans la solution saturée de **41** dans la THF. Une vue de cette structure est représentée ci-dessous ainsi que les paramètres les plus significatifs.

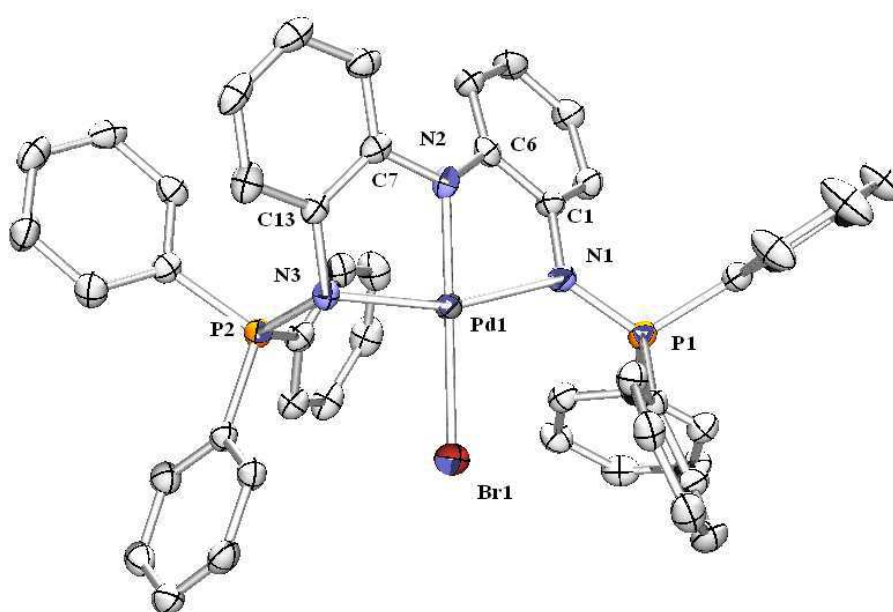


Figure 11 : Vue ORTEP de **41**. Ellipsoïdes thermiques dessinés à une probabilité de 50%. Les atomes d'hydrogène ont été omis pour plus de clarté. Distances (Å) et angles (°) sélectionnés : Pd1-N2 1.986(3), Pd1-N1 2.067(3), Pd1- N3 2.064(3), Pd1-Br1 2.4562(5), P1-N1 1.613(3), P2-N3 1.623(3), N2-C6 1.391(5), N2-C7 1.386(4) ; N2-Pd1-N3 82.7(1), N2-Pd1-N1 79.5(1), N3-Pd1-N1 161.3(3), N2-Pd1-Br1 178.6(1), N3-Pd1-Br1 97.29(8), N1-Pd1-Br1 100.34(8).

Comme pour le complexe **40**, le complexe **41** est de géométrie plan carré distordu mais dont la distorsion est plus marquée (la déviation par rapport à la planarité est de +3.76°). La distance Pd(1)-N(2) est de 1.986 Å soit un peu plus étirée que celle du complexe **40**.

Comme pour le complexe **40**, il y a un brome alors qu'on s'attendait à un chlore. Là aussi, les sels LiBr n'ayant pas été enlevé à l'étape d'avant peut justifier cet échange. L'analyse élémentaire de **41** confirme que cet échange est total.

Finalement, pour éviter ce problème, les coordinations ont été menées autrement. En effet, le dérivé bis(iminophosphorane)amine est d'abord formé *in-situ* dans le THF par ajout de deux équivalents de KHMDS. Puis, après retrait des sels KBr par centrifugation, le bis(iminophosphorane)amidure est généré par ajout d'un équivalent de méthyllithium à la solution. L'ajout du précurseur a mené aux mêmes observations expérimentales concernant le changement de couleur en revanche aucun précipité n'a été observé. Les données RMN sont similaires à celle des dérivés bromés. Seule la solubilité semble différente (précipitation des complexes bromés).

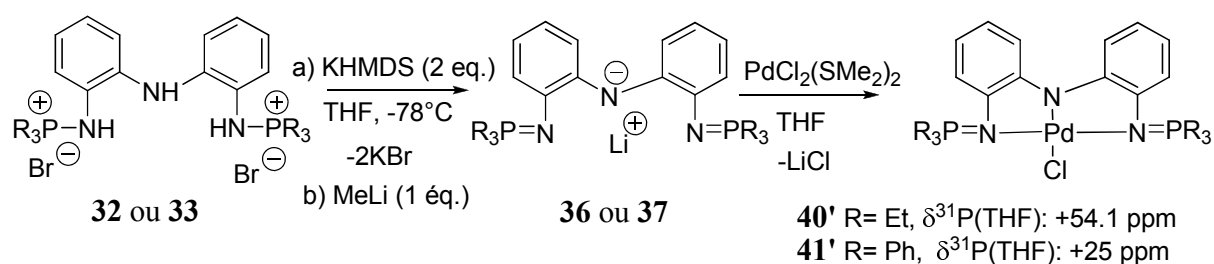


Schéma 47: Coordination de 36 et 37 au palladium, nouvelle stratégie

Des analyses élémentaires ont été obtenues pour **40'** et **41'** et confirment la présence du chlore. Actuellement, aucune structure de ces complexes nouvellement synthétisés n'a été obtenue pour confirmer ceci. Il semblerait que la présence du brome facilite la cristallisation.

Par la suite, l'étude de réactivité de ces complexes avec des hydrures (NaBH_4), de lithiens (RLi), d'organomagnésiens (R_2Mg) comme pour il a été fait par l'équipe d'Ozerov pour les complexes PNP de palladium³⁷ a débuté. Le complexe **41'** par exemple présente une réactivité vis-à-vis de NaBH_4 . Un nouveau complexe caractérisé par un singulet à +14.5 ppm en $\text{RMN}^{31}\text{P}\{\text{H}\}$ et un signal caractéristique d'un hydruure de palladium à -10 ppm en RMN^1H a été observé. De même, par réaction avec du MeLi , un nouveau complexe (singulet à +45.7 ppm) a été formé. Cependant, aucun des complexes nouvellement formés n'a pu être complètement caractérisé car ils se sont avérés peu stables. Les conditions pour les préparer et les isoler sont à optimiser.

C. Conclusions

La synthèse d'un nouveau ligand pinceur bis(iminophosphoranes)amidure NNN a été mise au point. A partir de la diamine, facile d'accès, les bis(iminophosphoranes)amidures **36** et **37** ont été synthétisés avec de bons rendements en trois étapes. Les premiers tests de coordination se sont avérés prometteurs pour le dérivé **36**. Ainsi, il a été isolé un complexe de zirconium, de nickel et de palladium. Une structure RX a été obtenue dans le cas du complexe du palladium et montre bien que la coordination des trois azotes. Il a été de même avec le dérivé bis(iminophosphorane)amidure **37** où la structure du complexe du palladium a été obtenue.

Les études de réactivités des complexes du palladium doivent être réalisées. Il serait possible d'envisager de les appliquer en catalyse (Kumada, Negishi...) selon les résultats de ces études. Vu la capacité de la fonction iminophosphorane à stabiliser un grand nombre de métaux de transition, la coordination des bis(iminophosphorane)amidure à d'autres métaux devra être étudiée.

En parallèle de ces recherches, une autre structure d'un ligand pinceur NNN avait été envisagée : un ligand mixte « mi-rigide, mi-flexible » ci-dessous. La coordination pourrait être facilitée avec la présence d'un bras flexible.

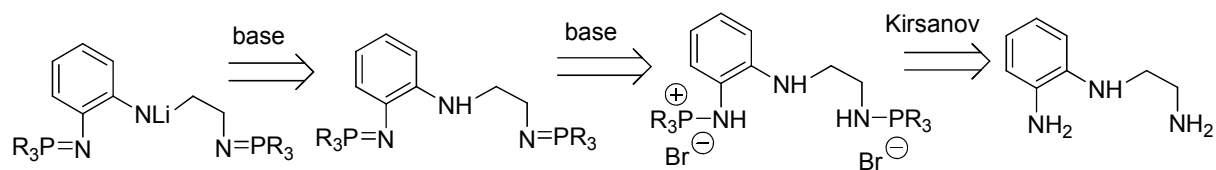


Schéma 48: Nouveau ligand pinceur NNN

Si la synthèse de la diamine de départ est au point, la synthèse de l'aminophosphonium reste à optimiser.

Sur cette même stratégie, il a été envisagé de faire un ligand pinceur mixte NNP. Dans cette voie de synthèse, tout est à faire. Aucune réaction n'a été entreprise. Ce ligand qui combine des fonctions de propriétés électroniques différentes pourrait aussi faciliter la coordination notamment par la phosphine.

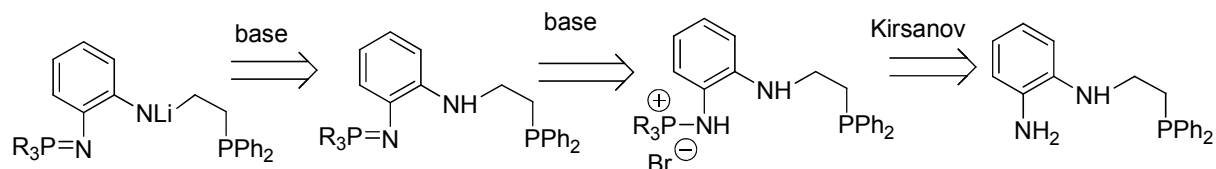


Schéma 49: Nouveau ligand pinceur NNP

E.Bibliographie

1. C. J. Moulton, B. L. Shaw, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1976**, 1020
2. a) D. Morales-Morales, C. M. Jensen, *The Chemistry of Pincer Compounds*, Ed. Elsevier, **2007** b) J. M. Serrano-Becerra, D. Morales-Morales, *Current Organic Synthesis* **2009**, 6, 2, 169
3. Voir par exemple a) M. Ohff, A. Ohff, M. E. Van Der Boom, D. Milstein, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, 119, 11687 b) D. Morales-Morales, C. Grause, R. Redon, R. E. Cramer, C. M. Jensen, *Inorg. Chim. Acta* **2000**, 300, 958 c) M. R. Eberhard, *Org. Lett.* **2004**, 6, 2125
4. Voir par exemple R. B. Bedford, S. M. Draper, P. N. Scully, S. M. Welch, *New J. Chem.* **2000**, 24, 745
5. S. Chakraborty, J. A. Krause, H. Guan, *Organometallics*, **2009**, 28, 582
6. P. Dani, T. Karlen, P. A. Gossage, S. Gladiali, G. van Koten, *Angew. Chem. Ed. Int.* **2000**, 39, 743
7. M. E. van Der Boom, D. Milstein, *Chem. Rev.* **2003**, 103, 1759-1792 et les références citées.
8. Voir par exemple a) J. J. Adams, N. Arulsamy, D. M. Roddick, *Organometallics*, **2009**, 28, 1148 b) E. Kossoy, B. Rybtchinski, Y. Diskin-Posner, L. J. W. Sijmon, G. Leitun, D. Milstein, *Organometallics*, **2009**, 28, 523
9. a) F. Gorla, A. Togni, L. M. Venanzi, A. Albinati, F. Lianza, *Organometallics*, **1994**, 13, 1607 b) F. Gorla, L. M. Venanzi, A. Albinati, *Organometallics*, **1994**, 13, 43 c) J. M. Longmire, X. M. Zhang, M. Y. Shang, *Organometallics*, **1998**, 17, 4374
10. a) O. Z. Ozerov, C. Guo, B. M. Foxman *J. Organomet. Chem.* **2006**, 691, 4802 b) D. Benito-Garagorri, K. Kirchner, *Acc. Chem. Res.* **2008**, 41, 201
11. a) M. Gandelman, A. Vigalok, L. J. W. Shimon, D. Milstein, *Organometallics*, **1997**, 16, 3981 b) M. Gandelman, D. Milstein, *Chem. Comm.* **2000**, 1603 c) M. Gandelman, A. Vigalok, L. Konstantinovski, D. Milstein, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, 122, 9848 d) A. Sandermann, O. Uzan, J. M. L. Martin, *Organometallics*, **2001**, 20, 1783
12. B. Rybtchinski, S. Oevers, M. Montag, A. Vigalok, H. Rozenberg, J. M. L. Martin, D. Milstein, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, 123, 9064
13. M. Gandelman, B. Rybtchinski, A. Ashkenazi, R. M. Gauvin, D. Milstein, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, 123, 5372
14. A. Vigalok, D. Milstein, *Organometallics*, **2000**, 19, 2061
15. a) J. A. M. Brandts, E. Kruiswijk, J. Boersma, A. L. Spek, G. van Koten, *J. Organomet. Chem.* **1999**, 585, 93 b) J. A. M. Brandts, R. A. Gossage, J. Boersma, A. L. Spek, G. van Koten *Organometallics*, **1999**, 18, 2642 c) M. Albrecht, G. van Koten, *Angew. Chem. Ed. Int.* **2001**, 40, 3750
16. G. Guillena, G. Rodriguez, G. van Koten, *Tetrahedron Lett.* **2002**, 43, 3895
17. a) Y. Motoyama, H. Narusawa, H. Nishiyama, *Chem. Comm.* **1999**, 131 b) Y. Motoyama, M. Okano, H. Narusawa, N. Makihara, K. Aoki, H. Nishiyama, *Organometallics*, **2001**, 20, 1580
18. a) M. Arroyo, R. Cervantes, V. Gomez-Benitez, P. Lopez, D. Morales-Morales, H. Torrens, R. A. Toscano *Synlett*, **2003**, 1565 b) R. Cervantes, S. Castillejos, S. J. Loeb, L. Ortiz-Frade, J. Tiburcio, H. Torrens, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2006**, 1076 c) H. J. van Manen, K. Nakashima, S. Shinkai, H. Hooijman, A. L. Spek, F. C. J. M. van Veggel, D. N. Reinhoudt, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2000**, 2533
19. R. C. da Costa, M. Jurisch, J. A. Gladysz, *Inorg. Chim. Acta* **2008**, 361, 3205
20. N. Selander, K. J. Szabo, *J. Org. Lett.* **2009**, 74, 5695

21. a) T. Kanbara, K. Okaba, T. Yamamoto, H. Ogawa, T. Inoue, *J. Organomet. Chem.* **2004**, 689, 1860 b) K. Kuwabara, G. Munezawa, K. Okamoto, T. Kanbara, *Dalton Trans.* **2010**, 39, 6255
22. a) T. Kanbara, T. Yamamoto, *J. Organomet. Chem.* **2003**, 688, 15 b) H. Meguro, T. A. Koizumi, T. Yamamoto, T. Kanbara, *J. Organomet. Chem.* **2008**, 693, 1109
23. a) E. Peris, J. A. Loch, J. Mata, R. H. Crabtree, *Chem. Comm.* **2001**, 201b) R. J. Rubio, G. T. S. Andavan, E. B. Bauer, T. K. Hollis, F. S. Thann, B. J. Donnadieu, *J. Organomet. Chem.* **2005**, 690, 5353 c) G. T. S. Andavan, E. B. Bauer, C. S. Letks, T. K. Hollis, F. S. Thann, *J. Organomet. Chem.* **2005**, 690, 5938
24. a) S. Grundemann, M. Albrecht, J. A. Loch, J. W. Faller, R. H. Crabtree, *Organometallics*, **2001**, 20, 5485 b) A. A. D. Tulloch, A. A. Danopolous, G. J. Tizzard, S. J. Coles, M. B. Hursthouse, R. S. Motherwell, M. B. Motherwell, *Chem. Comm.* **2001**, 1270 c) F. Churruca, R. San Martin, B. Ines, I. Telliku, E. Dominguez, *Adv. Synth. Cat.* **2006**, 348, 14, 1836
25. a) M. Poyatos, J. A. Mata, E. Falomir, R. H. Crabtree, E. Peris, *Organometallics*, **2003**, 22, 1110 b) E. Peris, R. H. Crabtree, *Coord. Chem. Rev.* **2004**, 248, 2239
26. C. Gunanathan, Y. Ben-David, D. Milstein, *Science*, **2007**, 137, 790
27. a) A. Ben-Ari, G. Leituss, L. J. W. Shimon, D. Milstein, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, 128, 15390 b) E. M. Pelczar, T. J. Emge, K. Krogh-Jespersen, A. S. Goldman, *Organometallics*, **2008**, 27, 5759 c) J. L. van der Vlugt, M. A. Siegler, M. Janssen, D. Vogt, A. L. Spek, *Organometallics*, **2009**, 28, 7025 d) B. Gnanaprakasam, J. Zhang, D. Milstein, *Angew. Chem. Ed. Int.* **2010**, 49, 1468 e) M. Feller, A. Ben-Ari, M. A. Iron, Y. Diskin-Posner, G. Leituss, L. J. W. Shimon, L. Konstantinovski, D. Milstein, *Inorg. Chem.* **2010**, 49, 1615
28. D. Benito-Garagorri, L. Gonçalo Alves, M. Puchberger, K. Mereiter, L. F. Veiros, M. J. Calhorda, M. D. Carvalho, L. P. Ferreira, M. Godinho, K. Kirchner, *Organometallics*, **2009**, 28, 6902
29. C. Muller, E. A. Pidko, A. L. Spek, D. Vogt, *Chem. Eur. J.* **2008**, 14, 8803
30. S. Al-Benna, M. J. Sarsfield, M. Thornton-Pett, D. L. Ormoby, P. S. Maddox, P. Bres, M. Bochman, *J. Chem. Soc.-Dalton Trans.* **2000**, 4247
31. a) O. Baldovino-Pantaleon, S. Hernandez-Ortega, D. Morales-Morales, *Adv. Synth. Cat.* **2006**, 348, 236 b) O. Baldovino-Pantaleon, S. Hernandez-Ortega, D. Morales-Morales, *Inorg. Chem. Comm.* **2005**, 8, 955 c) M. J. Hanton, K. Tenza, *Organometallics* **2008**, 27, 5712 d) F. A. R. Kaul, G. T. Puchta, G. D. Frey, E. Herdtweck, W. A. Herrmann *Organometallics* **2007**, 26, 988 e) V. C. Gibson, N. J. Long, P. J. Oxford, A. J. P. White, D. J. Williams, *Organometallics* **2006**, 25, 1932
32. a) S. Zhang, W. H. Sun, T. Xiao, X. Hao, *Organometallics* **2010**, 26, 1168 b) P. Hao, Y. Chen, T. Xiao, W. H. Sun, *J. Organomet. Chem.* **2010**, 695, 90
33. a) M. Doux, C. Bouet, N. Mezailles, L. Ricard, P. Le Floch *Organometallics* **2002**, 21, 2785 b) M. Doux, N. Mezailles, M. Melaimi, L. Ricard, P. Le Floch *Chem. Comm.* **2002**, 3656 c) M. Doux, L. Ricard, F. Mathey, P. Le Floch, N. Mezailles, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2003**, 687 d) M. Blug, M. Doux, X. F. Le Goff, N. Mezailles, P. Le Floch, *Organometallics* **2009**, 28, 2020 e) T. Arliguie, M. Doux, N. Mézailles, P. Thuéry, P. Le Floch, M. Ephritikhine, *Inorg. Chem.* **2006**, 45, 9907 f) M. Doux, N. Mézailles, L. Ricard, P. Le Floch, *Inorg. Chem.* **2005**, 44, 9213
34. a) W. Leis, H. A. Mayer, W. C. Kaska, *Coord. Chem. Rev.* **2008**, 252, 1787 b) A. Castonguay, A. L. Beauchamp, D. Zargarian, *Organometallics* **2008**, 27, 5723 c) A. Castonguay, A. L. Beauchamp, D. Zargarian, *Inorg. Chem.* **2009**, 48, 3177

35. 35. Voir par exemple a) R. G. Cavell, *The chemistry of pincer compounds*, D. Morales-Morales, C. M. Jensen, Ed. Elsevier, **2007**, p311-346 b) T. Cantat, N. Mezailles, A. Auffrant, P. Le Floch, *Dalton Trans.* **2008**, 1957
36. J. C. Peters, S. B. Harkins, S. D. Brown, M. W. Day, *Inorg. Chem.* **2001**, 40, 5083
37. Z. Csok, O. Vechorkin, S. B. Harkins, R. Scopelliti, X. Hu, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, 130, 8156
38. R. E. Douthwaite, J. Houghton, B. M. Kariuki, *Chem. Comm.* **2004**, 698
39. M. Moser, B. Wucher, D. Kunz, F. Rominger, *Organometallics* **2007**, 26, 1024
40. a) A. Friedrich, M. Drees, M. Kaas, E. Herdtweck, S. Schneider, *Inorg. Chem.* **2010**, 49, 5482 b) A. Choualeb, A. J. Lough, D. G. Gusev, *Organometallics* **2007**, 26, 3509 c) J. Meiners, A. Friedrich, E. Herdtweck, S. Schneider, *Organometallics* **2009**, 28, 6331 d) A. Friedrich, R. Ghosh, R. Kohl, E. Herdtweck, S. Schneider, *Organometallics* **2009**, 28, 708
41. a) L. C. Liang, J. M. Jin, C. H. Hung, *Organometallics* **2003**, 22, 3007 b) A. M. Winter, K. Eichele, H. G. Mack, S. Potuznik, H. A. Mayer, W. C. Kaska, *J. Organomet. Chem.* **2003**, 682, 149 c) H. Fan, B. M. Foxman, O. V. Ozerov, *Organometallics* **2004**, 23, 326
42. L. C. Liang, *Coord. Chem. Rev.* **2006**, 250, 1152
43. A. R. Fout, F. Basuli, H. Fan, J. Tomaszewski, J. C. Huffman, M. H. Baik, D. J. Mindiola, *Angew. Chem. Ed. Int.* **2006**, 45, 3261
44. D. J. Mindiola, *Acc. Chem. Res.* **2006**, 39, 813
45. J. C. DeMott, F. Basuli, U. J. Kilgore, B. M. Foxman, J. C. Huffman, O. V. Ozerov, D. J. Mindiola, *Inorg. Chem.* **2007**, 46, 6271
46. D. Adhikari, S. Mossin, F. Basuli, B. R. Dible, M. Chipara, H. Fan, J. C. Huffman, K. Meyer, D. J. Mindiola, *Inorg. Chem.* **2008**, 47, 10479
47. J. Scott, H. Fan, B. F. Wicker, A. R. Fout, M. H. Baik, D. J. Mindiola, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, 130, 14438
48. J. Scott, F. Basuli, A. R. Fout, J. C. Huffman, D. J. Mindiola, *Angew. Chem. Ed. Int.* **2008**, 47, 8502
49. B. F. Wicker, J. Scott, J. G. Andino, X. Gao, H. Park, M. Pink, D. J. Mindiola, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, 132, 3691
50. L. C. Liang, R. S. Chien, Y. C. Huang, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, 128, 15562
51. L. C. Liang, P. S. Chien, J. M. Lin, M. H. Huang, Y. L. Huang, J. H. Liao, *Organometallics* **2006**, 25, 1399
52. a) L. Fan, S. Parkin, O. V. Ozerov, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, 128, 15562 b) S. Gatard, C. H. Chen, B. M. Foxman, O. V. Ozerov, *Organometallics*, **2008**, 27, 6257
53. a) C. M. Fafard, O. V. Ozerov, *Inorg. Chim. Acta* **2007**, 360, 286 b) C. M. Fafard, D. Adhikari, B. M. Foxman, D. J. Mindiola, O. V. Ozerov, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, 129, 10318
54. a) J. D. Masuda, K. C. Jankusen, O. V. Ozerov, K. J. T. Noonan, D. P. Gates, B. L. Scott, J. L. Kinplinger, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, 130, 2408 b) T. Cantat, B. L. Scott, O. V. Ozerov, D. E. Morris, J. L. Kinplinger, *Inorg. Chem.* **2009**, 48, 2114 c) T. Cantat, C. R. Graves, B. L. Scott, J. L. Kinplinger, *Angew. Chem. Ed. Int.* **2009**, 48, 3681 d) L. Zhang, T. Suzuki, Y. Luo, M. Nishiura, Z. Hou, *Angew. Chem. Ed. Int.* **2007**, 46, 1909
55. Z.-X. Wang, L. Wang, *Chem. Comm.* **2007**, 2423
56. L. Wang, Z.-X. Wang, *Org. Lett.* **2007**, 21, 4335
57. D. Chen, A. E. Martell, Y. Sun, *Inorg. Chem.* **1989**, 28, 2647
58. R. R. Schrock, J. Lee, L. C. Liang, W. M. Davis, *Inorg. Chim. Acta* **1998**, 270, 353-362

CHAPITRE III :
Ligand mixte tétradente P_2N_2 :
synthèse, coordination et catalyse

A.Introduction

Les ligands tétradentes associant deux fonctions phosphines à deux fonctions azotées tels que des imines, des amines ou des amides (ligand noté P_2N_2) font l'objet de nombreuses publications depuis quelques années. En effet, l'association de ces fonctions aux propriétés différentes (donneur mou pour la phosphine/donneur dur pour la fonction amidure) fait que les ligands sont capables de stabiliser des métaux de transition de degrés d'oxydation très variés.

Un des premiers ligands P_2N_2 à avoir été développé est le ligand tétradente **A₁** (Schéma 1) découvert par Sacconi et son équipe.¹ Combinant deux fonctions diphénylphosphines à deux fonctions amines tertiaires, il se lie au nickel(II) **A₁'** et au cobalt(II) **A₁''** par ses quatre fonctions.

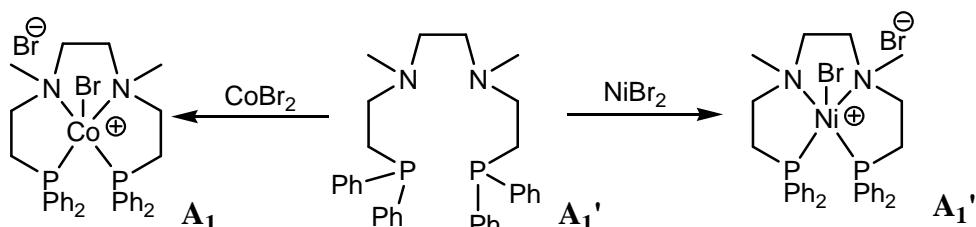


Schéma 1 : Ligand diaminodiphosphine et sa coordination

Le ligand **B₁** découvert en 1980 par l'équipe de Rauchfuss est lui aussi l'un des premiers ligands P_2N_2 de la littérature.² Il s'agit d'un ligand associant deux fonctions diphénylphosphines à deux fonctions imines, obtenu par condensation de l'ortho-(diphénylphosphino)benzaldéhyde et de l'éthylène diamine (Schéma 2).

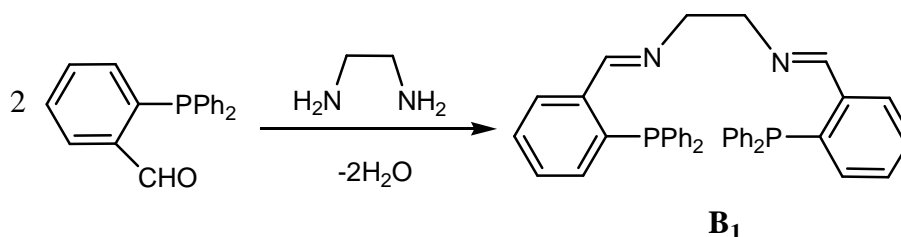


Schéma 2 : Ligand diiminodiphosphine P_2N_2 obtenu par condensation

¹ a) L. Sacconi, A. Dei, *J. Coord. Chem.* **1979**, 1, 229 b) A. Bianchi, C. A. Ghilardi, C. Mealli, L. Sacconi, *J. Chem. Soc. Chem. Comm.* **1972**, 651

² J. C. Jeffery, T. B. Rauchfuss, P. A. Tucker, *Inorg. Chem.* **1980**, 19, 3306

Sa coordination au nickel(II), au cuivre(I), à l'argent(I) et au molybdène(0) a été menée à bien (Schéma 3). Ce ligand peut stabiliser des métaux de degrés d'oxydation différents en adoptant différents modes de coordination. C'est ainsi que le complexe du nickel est un complexe plan carré où le ligand est tétradente tandis que dans le complexe du molybdène octaédrique, il est tridentate.

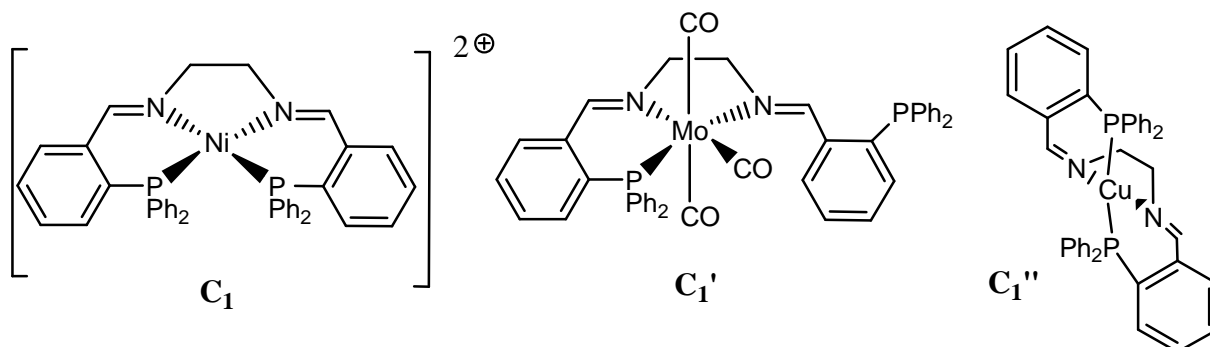


Schéma 3: Coordination du ligand **B₁**

Si le ligand **A₁** a été peu exploité, la synthèse aisée du ligand **B₁** a inspiré la synthèse de ligands analogues. En variant la diamine utilisée, différents ligands tétradentes P₂N₂ ont été obtenus dont **D₁**³ et **D₁'**.⁴

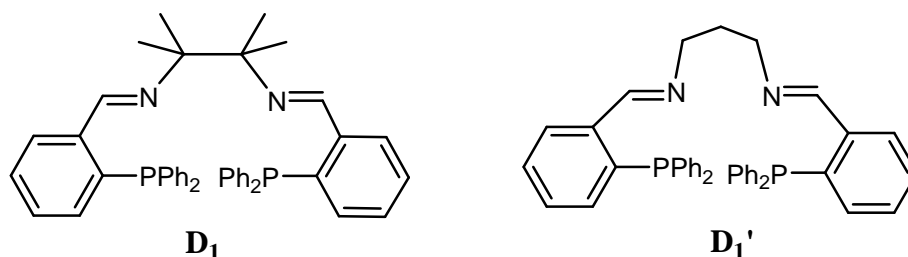


Schéma 4 : Nouveau ligand P₂N₂ analogue à **B₁**

A partir de diamines chirales, des ligands énantio-pures ont été synthétisés dont les ligands **E₁** à **I₁** ci-dessous (Schéma 5).⁵

³ T. S. Li, R. Churlaud, A. J. Lough, K. Abdu-Rashid, R. H. Morris, *Organometallics* **2004**, 23, 6239

⁴ J. C. Jeffery, T. B. Rauchfuss, P. A. Tucker, *Inorg. Chem.* **1980**, 19, 3306

⁵ a) W. K. Wong, J. X. Gao, Z. Y. Zhou, T. C. W. Mak, *Polyhedron* **1993**, 12, 1415 b) J. X. Gao, H. Zhang, X. D. Yi, P. P. Xu, C. L. Tang, H. L. Wan, K. R. Tsai, T. Ikariya, *Chirality* **2000**, 12, 383 (ligand **E₁**) c) C. Sui-Seng, F. N. Haque, A. Hadzovic, A. M. Pütz, V. Reuss, N. Meyer, A. J. Lough, M. Zimmer-De Iuliis, R. H. Morris, *Inorg. Chem.* **2009**, 48, 735 (ligands **F₁** et **G₁**) d) J. X. Gao, P. P. Xu, X. D. Yi, C. B. Yang, H. Zhang, S. H. Cheng, H. L. Wan, K. R. Tsai, T. Ikariya, *J. Mol. Catal. A* **1999**, 147, 105 (ligand **H₁**) e) S. Bachmann, M. Furler, A. Mezzetti, *Organometallics* **2001**, 20, 2102 (ligand **I₁**)

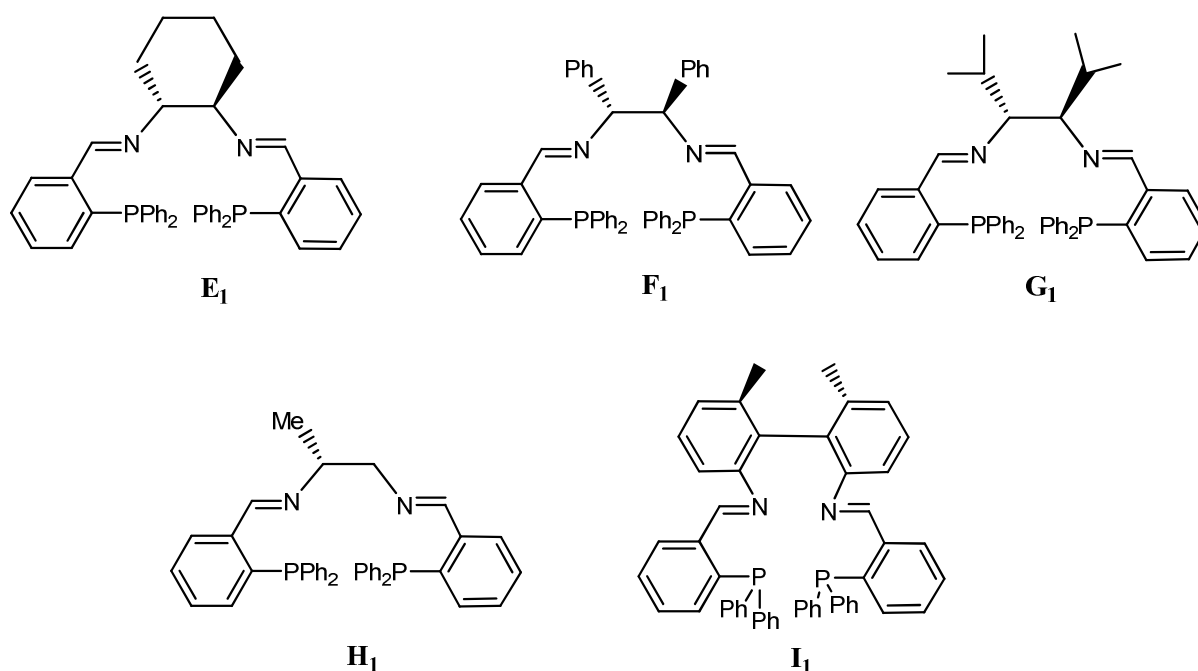


Schéma 5 : Exemples de ligands diiminophosphines énantiopurs

Les ligands diaminodiphosphines dérivés de ces ligands ont été aussi synthétisés par simple réduction de la fonction imine en présence de NaBH₄ dans l'éthanol (Schéma 6).⁶

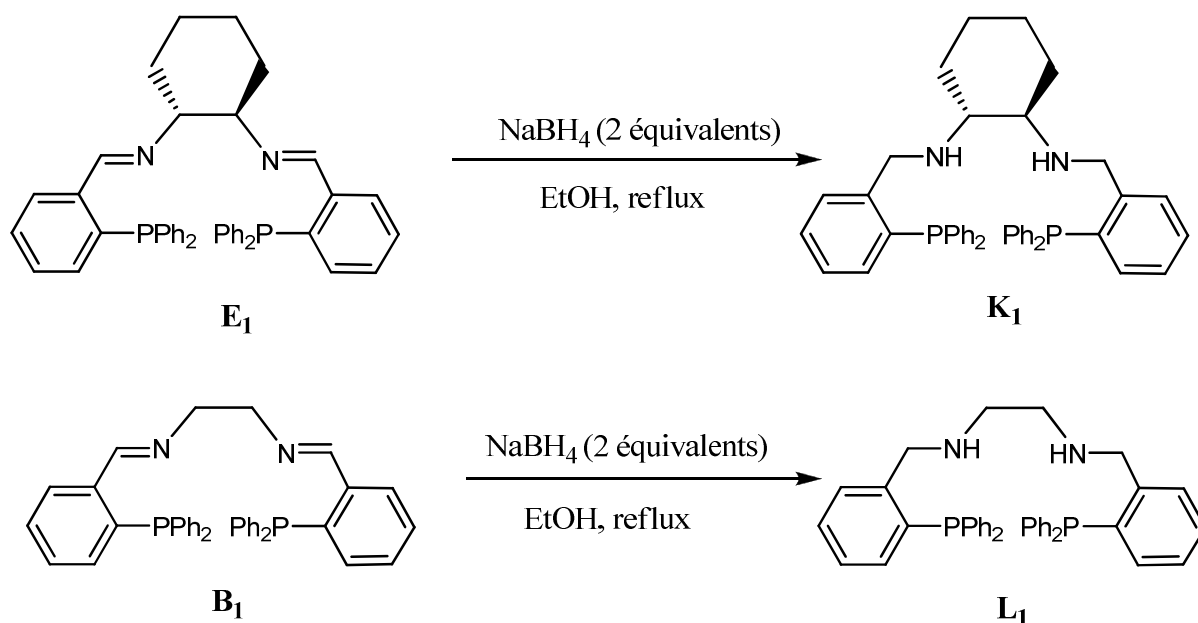


Schéma 6 : Exemples de ligands diaminodiphosphines énantiopures

La chimie de coordination des ces deux types de ligands : diiminodiphosphines et diaminodiphosphines a été étudiée. De nombreux complexes d'iridium,⁷ de ruthénium,⁸ du

⁶ a) W. K. Wong, T. W. Chik, K. N. Hui, I. Williams, X. Feng, T. C. W. Mak, C. M. Che, *Polyhedron* **1996**, 15, 4477 (ligand **K₁**) b) J. X. Gao, X. D. Yi, P. P. Xu, C. L. Tang, H. L. Wan, T. Ikariya, *J. Organomet. Chem.* **1999**, 592, 290 (ligand **L₁**)

⁷ a) Y. Y. Li, X. Q. Zhang, Z. R. Dong, W. Y. Shen, G. Chen, J. X. Gao, *Org. Lett.*, **2006**, 8, 5565 b) Y. Xing, J. S. Chen, Z. R. Dong, Y. Y. Li, J. X. Gao, *Tetrahedron Lett.* **2006**, 47, 4501

fer^{6a,9} et de rhodium^{6b} ont été décrits et se sont révélés des catalyseurs énantiosélectifs. Par exemple, les complexes de ruthénium(II) du ligand **E₁** et **K₁** se sont avérés efficaces en catalyse asymétrique de cyclopropanation¹⁰, d'époxydation¹¹, d'hydrogénation^{6a,12} d'hydrogénation par transfert d'hydruire^{5b,6a,13} et récemment en catalyse asymétrique de Diels-alders de β-cétoesters insaturés.^{8c} En catalyse d'hydrogénation de l'acétophénone, par exemple, le complexe **N₁** a conduit à l'alcool correspondant avec un rendement de 91% et un excès énantiomérique de 97%, ceci à température ambiante.

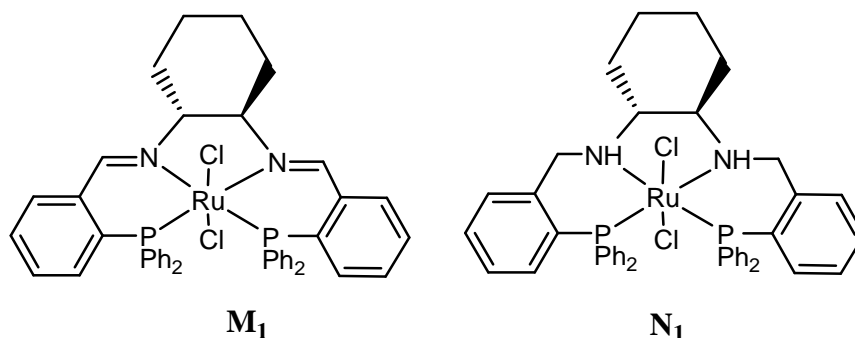


Schéma 7 : Complexes de ruthénium du ligand **E₁ et **K₁****

Plus récemment, l'équipe de Morris a développé avec succès les premiers complexes de fer à ligand tétradente capables d'effectuer en conditions douces et de façon très efficaces en hydrogénation asymétrique de cétones par transfert d'hydruire (Schéma 8).^{9b}

⁸ a) J. X. Gao, H. L. Wan, W. K. Wong, M. C. Tse and W. T. Wong, *Polyhedron*, **1996**, 15, 1241 b) T. S. Li, R. Churlaud, A. J. Lough, K. Abdur-Rashid, R. H. Morris, *Organometallics*, **2004**, 23, 6239 c) C. Shotes, A. Mezzetti, *J. Am. Chem. Soc.*, **2010**, 132, 3652

⁹ a) A. A. Mikhailine, E. Kim, C. Dingels, A. J. Lough et R. H. Morris, *Inorg. Chem.* **2008**, 47, 6587 b) C. Sui-Seng, F. Freutel, A. J. Lough, R. H. Morris, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2008**, 47, 940 c) N. Meyer, A. J. Lough, R. H. Morris, *Chem. Eur. J.* **2009**, 15, 5605 d) A. Mikhailine, A. J. Lough and R. H. Morris, *J. Am. Chem. Soc.*, **2009**, 131, 1394 e) R. H. Morris, *Chem. Soc. Rev.* **2009**, 38, 2282

¹⁰ a) C. Bonaccorsi, S. Bachmann, A. Mezzetti, *Tetrahedron: Asymmetry* **2003**, 14, 845 b) S. Bachmann, M. Furler, A. Mezzetti, *Organometallics*, **2001**, 20, 2102

¹¹ a) R. M. Stoop, S. Bachmann, M. Valentini, A. Mezzetti, *Organometallics* **2000**, 19, 4117 b) W. K. Wong, X. P. Chen, T. W. Chik, W. Y. Wong, J. P. Guo, F. W. Lee, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2003**, 3539

¹² T. Li, I. Bergner, F. N. Haque, M. Z. D. Iuliis, D. Song, R. H. Morris *Organometallics* **2007**, 26, 5940

¹³ a) J. X. Gao, T. Ikariya, R. Noyori, *Organometallics* **1996**, 15, 1087 b) J. X. Gao, P. P. Xu, X. D. Yi, C. B. Yang, H. Zhang, S. H. Cheng, H. L. Wan, K. R. Tsai and T. Ikariya, *J. Mol. Catal. A-Chem.*, **1999**, 147, 105

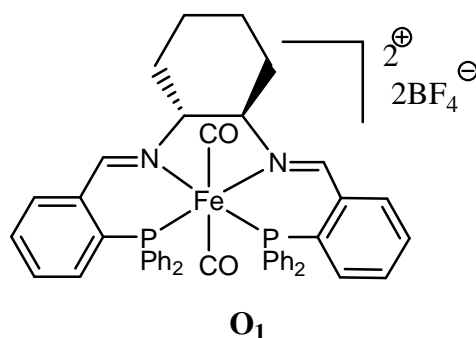
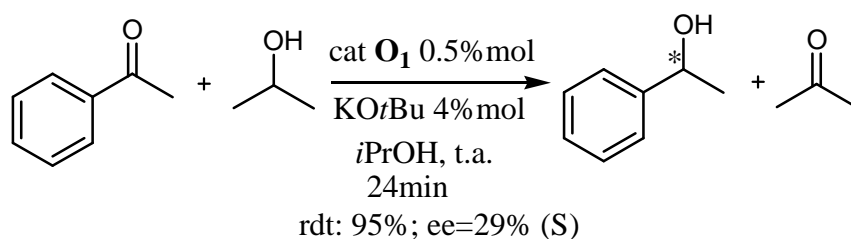


Schéma 8 : Exemple d'une catalyse d'hydrogénation par transfert d'hydrure par un complexe P₂N₂ de fer

D'autres ligands P₂N₂ chiraux portant cette fois des fonctions amides ont été développés au début des années 90. L'équipe de Trost a par exemple développé des ligands 2-(diphénylphosphino)benzoate d'amide **P₁** par réaction entre l'acide (diphénylphosphino)benzoïque et différentes diamines chirales (Schéma 9).¹⁴

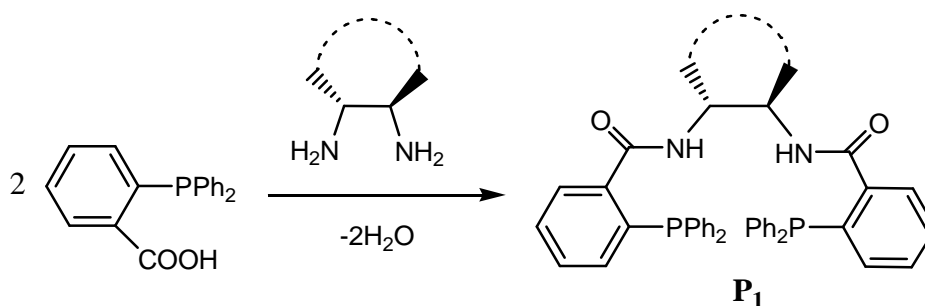


Schéma 9 : Synthèse de ligands diamidodiphosphines

Une grande variété de ligands diphosphine-diamide a été synthétisée (Schéma 10).

¹⁴ a) B. M. Trost, D. L. Van Vrancken, C. Bingle, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, 114, 9327 b) B. M. Trost, D. L. Van Vrancken, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1992**, 31, 228 c) C. P. Butts, J. Crosby, G. C. Lloyd-Jones, S. C. Stephen *Chem. Comm.* **1999**, 1707

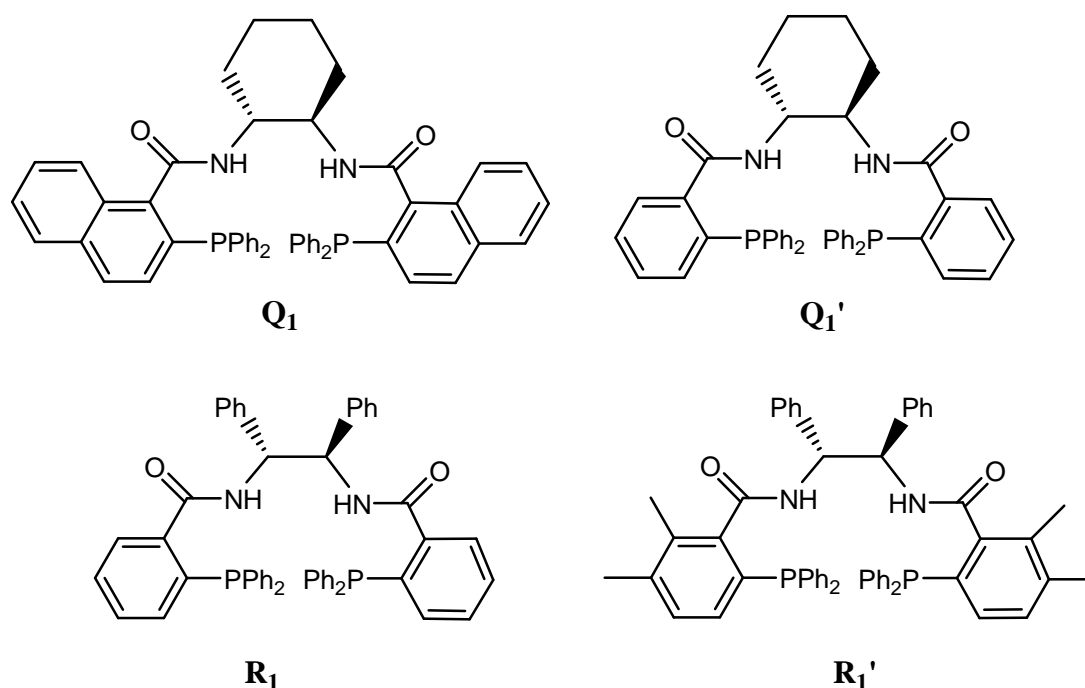


Schéma 10 : Différents ligands diamidodiphosphines chiraux

Leur coordination au palladium(0) a par exemple conduit à des catalyseurs efficaces dans les réactions d'alkylations allyliques énantiosélectives¹⁵ et de déracémisation.¹⁶ L'énantiosélectivité de ces réactions a même été rationalisée.¹⁷ Leurs performances font d'eux des réactifs de choix en synthèse organique.¹⁸ Le ligand **Q₁** est d'ailleurs commercial.

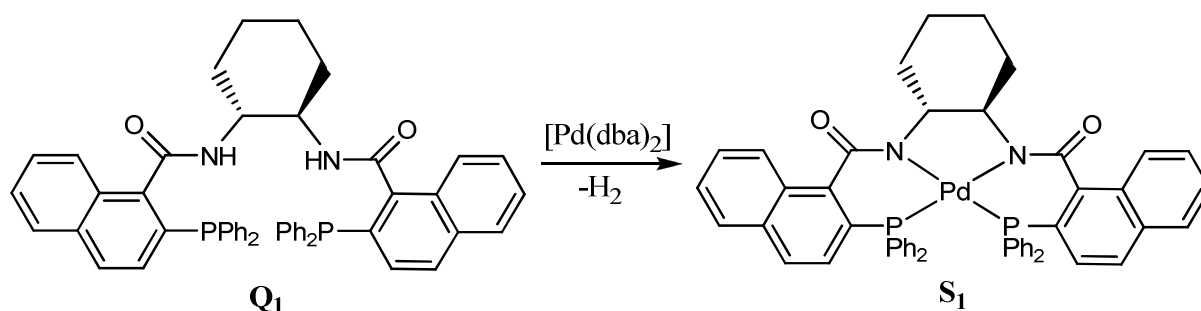


Schéma 11 : Exemple de coordination au palladium

Les tests catalytiques, le plus souvent, ont été menés avec des catalyseurs préparés *in-situ*. Cependant, un certain nombre de complexes de palladium a été isolé dans le but de mieux

¹⁵ a) B. M. Trost, M. G. Organ, G. A. Odoherty, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, 117, 9662 b) B. M. Trost, B. Breit, S. Peukert, J. Zambrano, J. W. Ziller, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1995**, 34, 2386 c) B. M. Trost, C. B. Lee, J. M. Weiss, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, 117, 7247 d) B. M. Trost, R. C. Bunt, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1996**, 35, 99 e) B. M. Trost, D. L. Van Vranken, *Chem. Rev.* **1996**, 96, 395 f) B. M. Trost, R. Radinov, E. M. Grenzer, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, 119, 7879 g) B. M. Trost, F. D. Toste, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, 120, 815 h) B. M. Trost, B. Breit, M. G. Organ, *Tetrahedron Lett.* **1994**, 35, 5817 i) B. M. Trost, M. L. Crawley, *Chem. Rev.* **2003**, 103, 2921

¹⁶ a) B. M. Trost, M. G. Organ, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, 116, 10320 b) B. M. Trost, M. J. Krische, R. Radinov, G. Zanoni, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, 118, 6297 c) B. M. Trost, D. E. Patterson, *J. Org. Chem.* **1998**, 63, 1339

¹⁷ a) B. M. Trost, F. D. Toste, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, 121, 4545 b) B. M. Trost, B. Breit, M. G. Organ, *Tetrahedron Lett.* **1995**, 35, 5817

¹⁸ K. R. Campos, M. Journet, S. Lee, E. J. J. Grabowski, R. D. Tillyer, *J. Org. Chem.* **2005**, 70, 268

comprendre ces réactions.¹⁹ Par exemple en 2007, afin d'élucider le mécanisme de la réaction d'alkylation allylique, le ligand **Q₁**, le précurseur [Pd(dba)₂] et un allyle ont été mise en réaction. Un complexe bimétallique allyl-palladium **U₁** a été alors isolé.

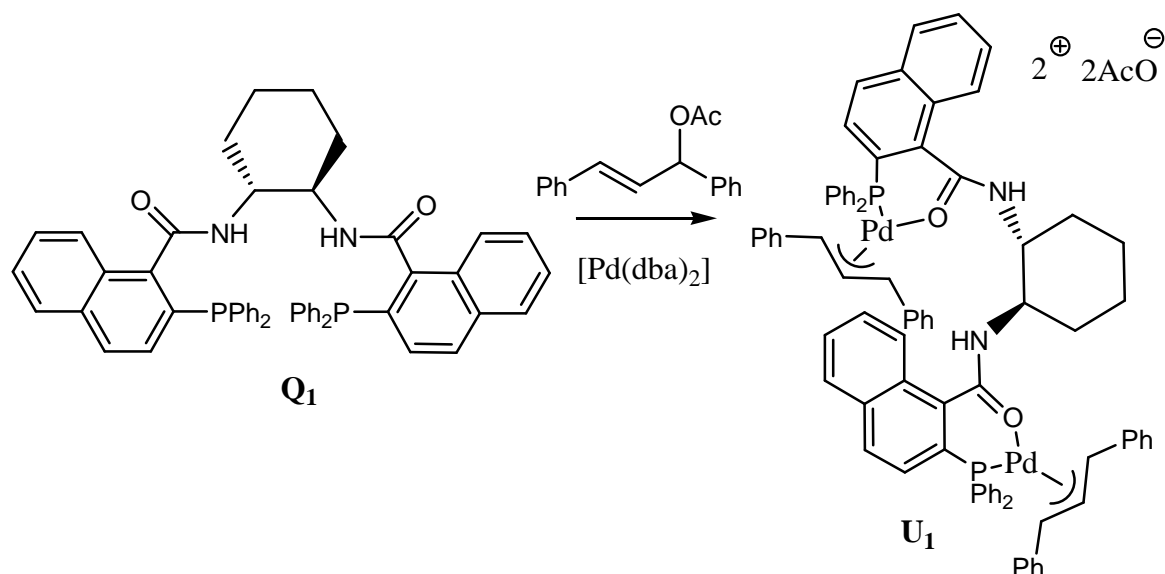


Schéma 12 : Complexe bimétallique palladium-allyl

Au laboratoire, il a été développé des ligands tétradentes mixtes P₂N₂ associant deux fonctions phosphines à deux fonctions iminophosphoranes.

La première stratégie de synthèse de ligand P₂N₂ faisait appel à la méthode d'ortholithiation/piégeage électrophile mis au point au laboratoire. Le ligand **V₁'** a ainsi été obtenu à partir du sel d'aminophosphonium **V₁**.²⁰

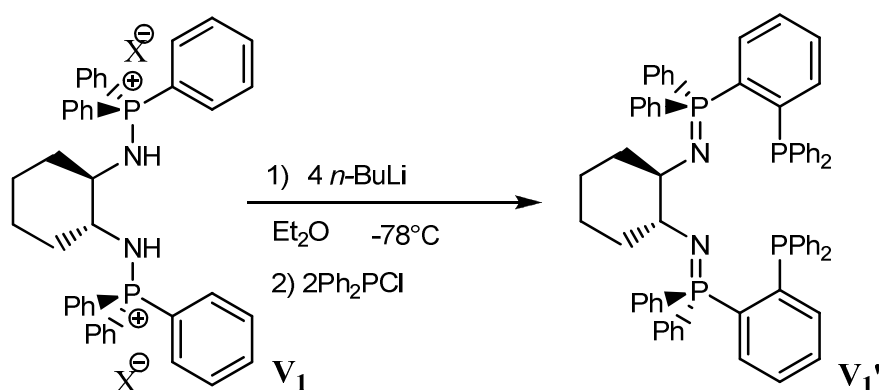


Schéma 13 : Synthèse d'un ligand P₂N₂ mixte/stratégie d'ortholithiation

La coordination de ce ligand à différents métaux transition a été étudiée mais aucun complexe n'a pu être isolé probablement à cause de l'encombrement stérique trop important du ligand.

¹⁹ R. A. Swanson, B. O. Patrick, M. J. Ferguson, C. J. A. Daley, *Inorg. Chim. Acta* **2007**, 360, 2455

²⁰ L. Boubekur, L. Ricard, N. Mézailles, M. Demange, A. Auffrant, P. Le Floch, *Organometallics* **2006**, 25, 3091

C'est pourquoi, la méthode de monobromation (réaction de Kirsanov) et le piégeage de l'adduit monobromé par différentes diamines en présence d'une base a été envisagée pour synthétiser de nouveaux ligands tétradentes. Cette méthode avait déjà permis d'isoler un ligand tridentate W_1 dérivé de la DPPM (diphénylphosphinéméthane) et du 1,2-diaminobenzène.²¹

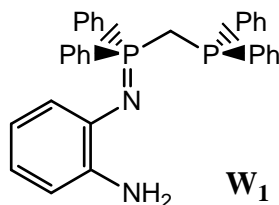


Schéma 14 : Exemple d'un ligand tridentate phsophine-iminophosphorane

A. Synthèse de ligands P_2N_2

Pour la synthèse des ligands tétradentes à partir de la DPPM, le choix de la diamine et des conditions expérimentales se sont révélés essentiels. En effet, un des problèmes majeurs rencontré lors de la monobromation sélective de la DPPM est la dismutation de l'adduit monobromé. En effet, si l'acide bromhydrique formé n'est pas piégé rapidement par la base ou que l'amine primaire utilisée n'est pas assez réactive ou bien que les sels d'ammonium produits restent en solution, l'adduit monobromé se dismute en DPPM et en un adduit dibromé (Schéma 15).

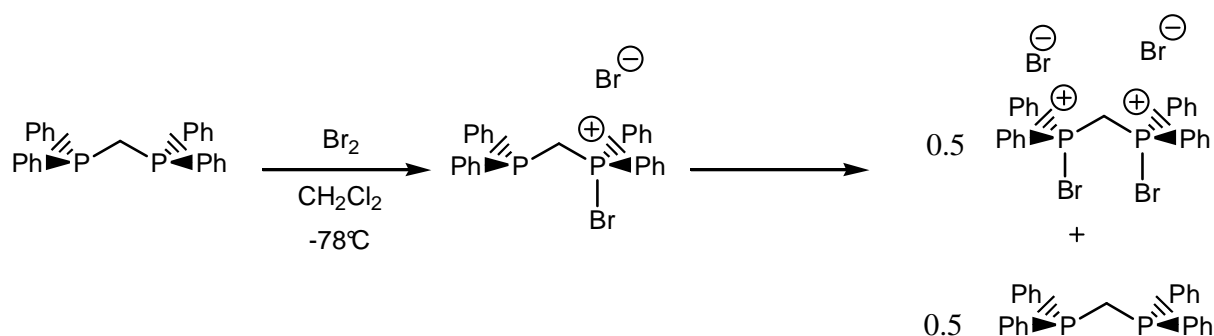


Schéma 15 : Dismutation de l'adduit monobromé

B.1. Cas de la diaminobenzène

Lorsque la réaction se fait avec une diamine comme le diaminobenzène, le produit de cyclisation est observé quand la dismutation a lieu (produit favorisé par le défaut d'amine).

²¹ L. Boubekur, S. Ulmer, L. Ricard, N. Mézailles, P. Le Floch, *Organometallics* **2006**, 25, 315

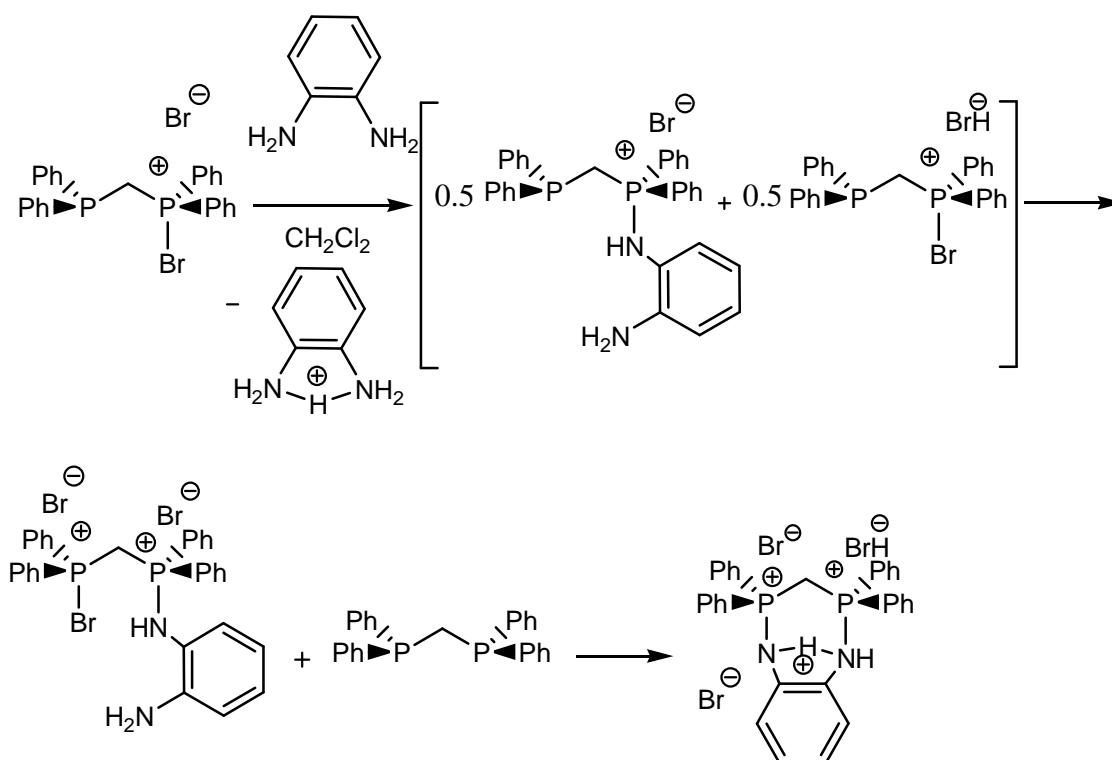


Schéma 16 : Phénomène de cyclisation

L'utilisation de DABCO (1,4-diazabicyclo[2.2.2]octane) comme base (base plus forte et dont les sels précipitent dans le dichlorométhane) n'a pas résolu ce problème de dismutation. La difficulté tient à l'incapacité du mono sel d'aminophosphonium à piéger un autre adduit monobromé de la DPPM. Le ligand tétradente dérive de la DPPM et du 1,2-diaminobenzène n'a alors pas pu être isolé.²²

Cependant, avec des diamines flexibles, les phénomènes de dismutation et de cyclisation ont pu être évités et des ligands P₂N₂ ont été préparés avec succès.

B.2. Cas de diamines flexibles

En menant la réaction avec l'éthylène diamine, les sels aminophosphoniums **42**-(HX)₂ ont été obtenus avec succès²³ par monobromation de la DPPM suivi du piégeage de l'adduit monobromé par 1 équivalent d'éthylène diamine (un demi-équivalent sert à piéger l'adduit bromé l'autre à capter l'acide bromhydrique formé). En RMN du phosphore dans le dichlorométhane, il est observé deux doublets un à +40 ppm l'autre à -30.3 ppm avec une constante de couplage ²J_{P,P} de 70 Hertz. Après lavage aqueux, séchage de la phase organique

²² L. Boubekeur, *Les iminophosphoranes : synthèse, propriétés en coordination et application en catalyse*, thèse de l'Ecole Polytechnique, Palaiseau, **2006**

par du sulfate de magnésium MgSO₄, l'aminophosphonium **42-(HBr)** est obtenu sous forme d'un solide blanc (rendement 72%) après précipitation dans le THF.

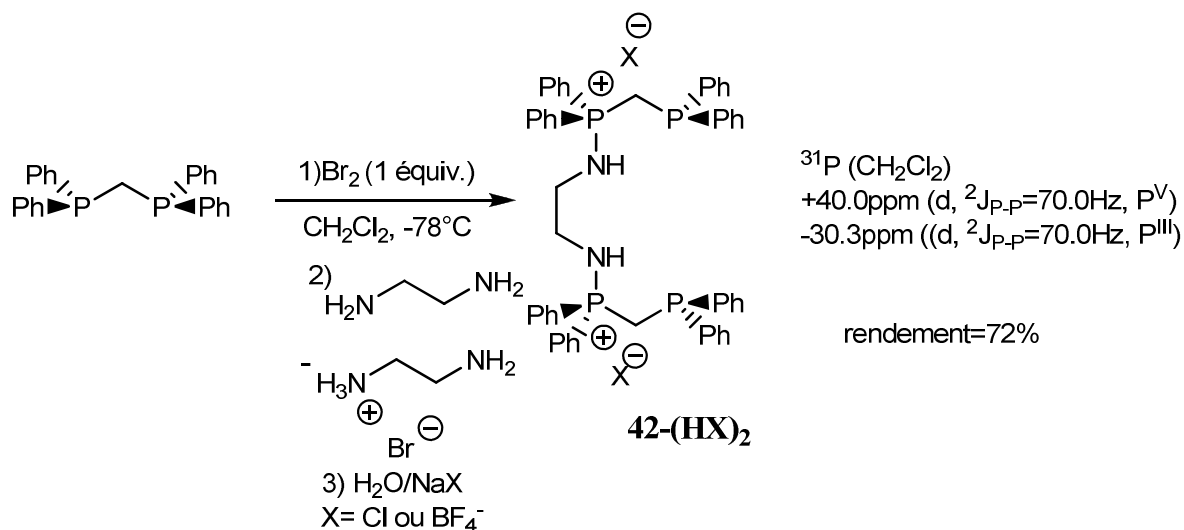


Schéma 17 : Synthèse de l'aminophosphonium 42-(HX)₂

Afin d'éviter d'une part des échanges de contre anion lors de la coordination et d'autre part l'utilisation de contre anion coordonnant (Cl⁻ ou Br⁻), le sel **42-(HBr)₂** peut être simplement converti en sel **42-(HCl)₂** et **42-(HBF₄)₂** par simple lavage du brut réactionnel par des solutions aqueuses saturées de NaCl ou de NaBF₄. A noter que les spectres RMN sont identiques quel que soit le contre anion. L'échange des contre anions est confirmé par analyse par diffraction des rayons X.^{23,}

Le ligand bis(iminophosphorane-phosphine) **43** est alors obtenu par déprotonation du sel **42-(HCl)₂** en suspension dans le THF ou dans le toluène par deux équivalents de méthyllithium (Schéma 18). La formation de **43** est confirmée par RMN du phosphore : deux doublets sont observés un à +21.2ppm et l'autre à -25.4ppm et une constante ²J_{P-P} de 62 hertz. Après élimination des sels du lithium, le ligand **43** est isolé sous forme d'un solide blanc avec un rendement de 83%.

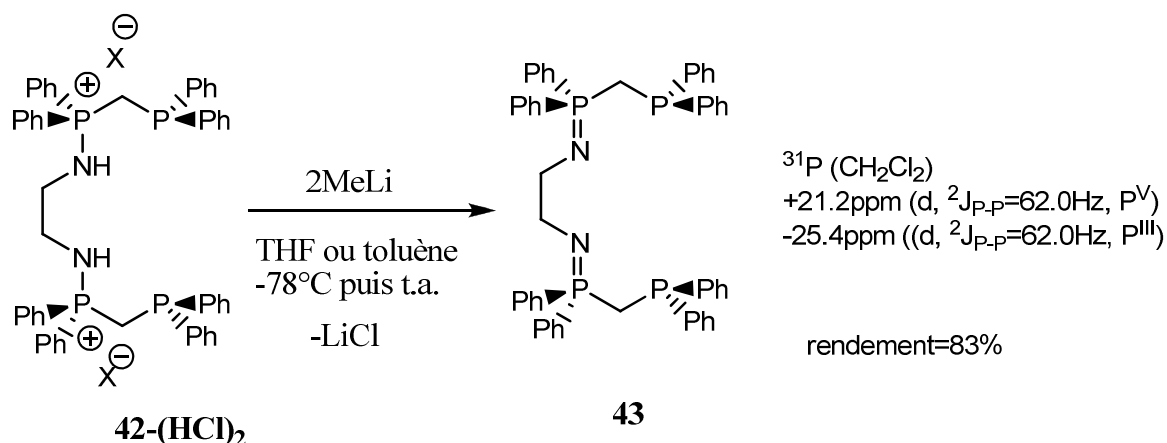


Schéma 18: Synthèse du ligand 43 par déprotonation de l'aminophosphonium

Cette synthèse a été ensuite appliquée à des diamines chirales flexibles comme le (±)-trans-1,2-diaminocyclohexane²² et la (1S, 2S)-(-)-1,2-diphényléthylène diamine²³ (Schéma 19). Le phénomène de dismutation a été limité en menant les réactions dans des conditions expérimentales particulières. En effet, une solution de la diamine et de la base DABCO (la synthèse s'est avérée infructueuse avec la triéthylamine et le tributylamine) est canulée lentement et à froid à une solution de l'adduit monobromé de la DPPM. Le choix d'utiliser le DABCO comme base pour cette réaction plutôt que d'utiliser 1 équivalent de la diamine comme il a été fait précédemment, s'explique par le fait que les diamines chirales sont coûteuses.

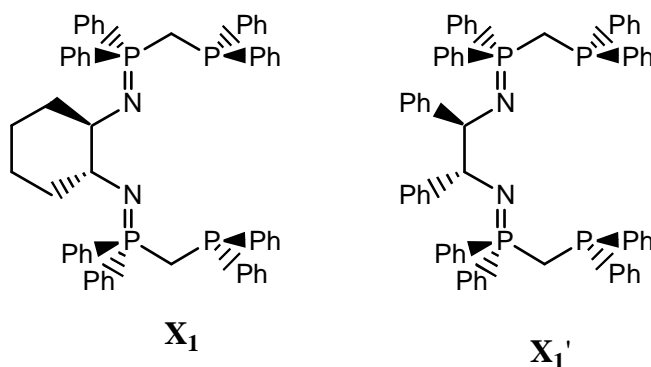


Schéma 19 : Exemples de deux ligands chiraux P₂N₂ phosphine/iminophosphorane

La coordination du ligand **X₁'** au fer(II) et au nickel(II) a été menée à bien. Le complexe du fer obtenu a été testé en catalyse d'hydrogénation par transfert d'hydruire. Cependant, aucune énantiosélectivité n'a été observée ; l'induction de chiralité apportée par les groupements phényles s'est alors avérée insuffisante.²³

²³ A. Buchard, *Chimie de Coordination des iminophosphoranes et nouveaux systèmes catalytiques*, thèse de l'Ecole Polytechnique, Palaiseau, **2009**

Par ailleurs, les dérivés oxydes de phosphine et thiophosphoranes de **43** ont été aussi synthétisés par simple oxydation.

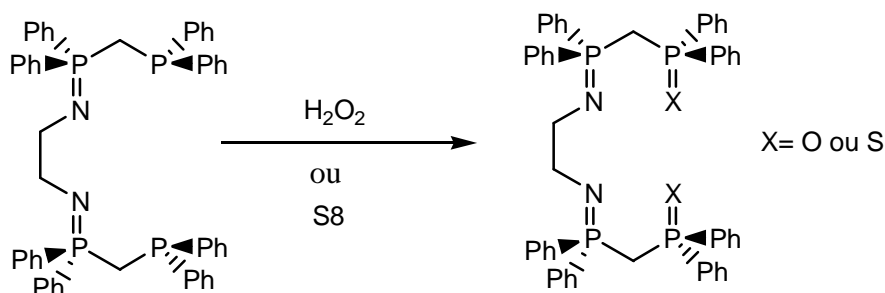


Schéma 20 : Synthèse des dérivés soufrés et oxygénés de **43**

B. Coordination

Précédemment, la coordination de **43** aux métaux du groupe 10 a conduit à des complexes dicationiques de géométrie plan carré. Ces complexes se sont avérés étonnamment stable et partiellement solubles dans l'eau. Ainsi, ils ont été utilisés pour la catalyse de la réaction de Suzuki-Miyaura en milieu biphasique. Le complexe du palladium s'est avéré être le plus efficace.²⁴

Le ligand **43** et ses dérivés oxydes de phosphine et thiophosphoranes ont été aussi coordonnés au fer(II) pour conduire à des complexes de géométrie variée selon le précurseur métallique et le ligand utilisé. Les complexes isolés ont été utilisés en catalyse d'hydrogénation par transfert d'hydrure.²⁵

Pour ma part, l'objectif a été d'étudier les complexes du rhodium du ligand **43**.

La coordination au rhodium(I) est réalisée par l'ajout d'un demi-équivalent de [RhCODCl]₂ à une solution de **43** formé *in-situ* à partir de **42**-(HCl)₂ dans le THF. Cela a conduit à un nouveau complexe **44**, après chauffage du milieu réactionnel à 60°C pendant 8h. La réaction menée avec un demi-équivalent du précurseur [Rh(COE)₂Cl]₂ a conduit au même complexe mais plus rapidement.

²⁴ A. Buchard, B. Komly, A. Auffrant, X. F. Le Goff, P. Le Floch, *Organometallics* **2008**, 27, 4380

²⁵ A. Buchard, H. Heuclin, A. Auffrant, X. F. Le Goff, P. Le Floch, *Dalton Trans.* **2009**, 1656

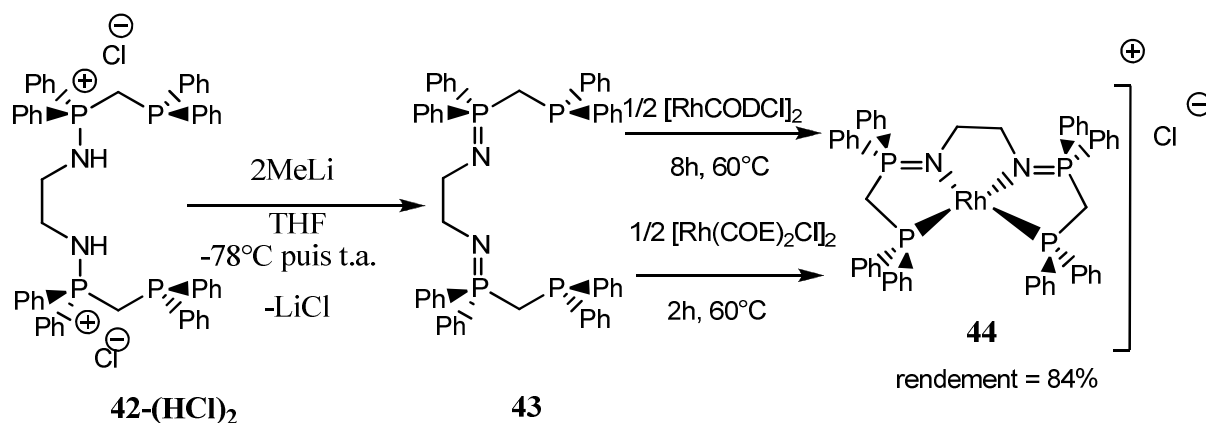


Schéma 21 : Coordination du ligand 43 au rhodium(I)

La RMN³¹P{H} du brut réactionnel met en évidence la formation de **44** caractérisé par un système AA'BB', au sein duquel figurent toutes les constantes Rh-P, est observé. En effet, le phosphore P^V apparaît sous la forme d'un doublet de triplet virtuel ($^2J_{P(III)-P(V)} = ^3J_{P(III)-P(V)} = 13\text{Hz}$ et $^2J_{P(V)-Rh} = 18.5\text{Hz}$) à 38.2 ppm alors que le P^{III} donne un doublet de doublet de doublet à +41.5 ppm ($^2J_{P(III)-P(III)} = 19.5\text{Hz}$, $^2J_{P(III)-P(V)} = 13.0\text{Hz}$ et $^1J_{P(III)-Rh} = 171\text{Hz}$).

Après élimination des sels de lithium formés lors de cette réaction par précipitation dans le dichlorométhane, le complexe **44** est isolé sous forme d'un solide jaune après lavage avec de l'éther de pétrole (le lavage permet l'élimination du cyclooctène ou du cyclooctadiène) et séchage du solide sous vide. Des cristaux de **44** ont été obtenus par diffusion d'hexane dans une solution concentrée du complexe dans le dichlorométhane. Une vue de la structure obtenue par diffraction des rayons X ainsi que les paramètres les plus significatifs sont présentés ci-dessous.

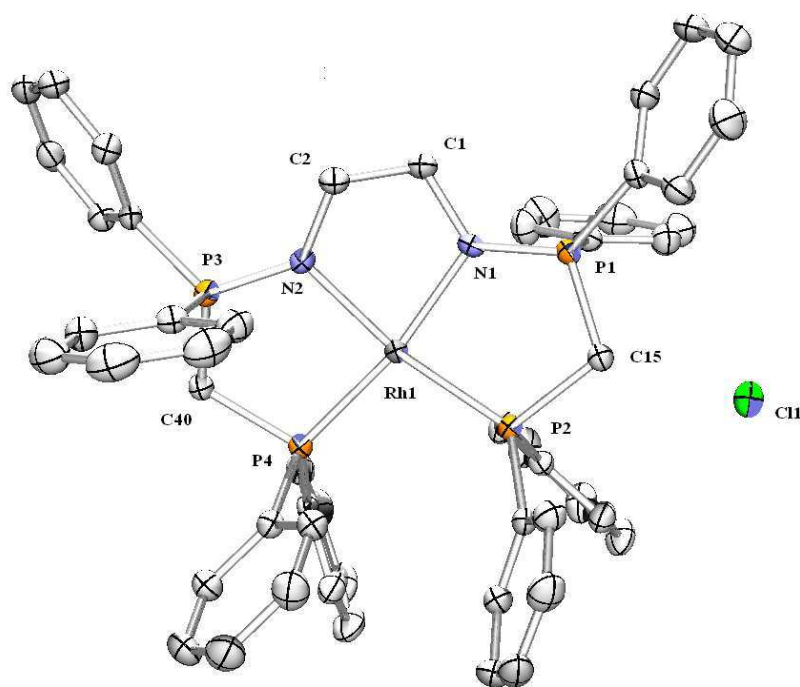


Figure 1 : Vue Ortep de **44**. Ellipsoïdes thermiques dessinés à une probabilité de 50%. Les atomes d'hydrogène ont été omis pour plus de clarté. Distances (Å) et angles (°) sélectionnés: P2-Rh1 2.1935(6), N1-Rh1 2.075(2), N2-Rh1 2.082(2), P4-Rh1 2.1896(6), Rh1-Cl1 6.434, P1-N1 1.604(2), P3-N2 1.603(2), P1-C15 1.805(3), P2-C15 1.873(2), P3-C40 1.805(3), P4-C40 1.879(2); P4-Rh1-P2 100.40(2), N1-Rh1-N2 80.39(8), P4-Rh1-N2 89.66(6), P2-Rh1-N1 89.55(6), P1-C15-P2 107.4(1), P4-C40-P3 106.4(1), N1-P2-P4-N2 -0.78, P1-P2-P4-P3 -17.72

La structure RX montre un complexe monocationique de géométrie plan carré. Conformément aux données spectroscopiques, les groupements phosphines et iminiphosphoranes sont coordonnés au rhodium.

Lors des essais de cristallisation dans d'autres systèmes de solvants tels que l'hexane diffusé dans une solution du complexe dans le toluène, des cristaux analysables en diffraction des rayons X ont été obtenus. Malgré leur faible diffraction, une image de la structure a été obtenue et une nouvelle géométrie est observée : une structure pyramide base carré où le chlore est coordonné au rhodium. Pour éviter alors la coordination du contre anion, la coordination du ligand **43** a été conduit avec le précurseur [Rh(COD)₂BF₄] (Schéma 22), ce qui a permis d'isoler le complexe **45**.

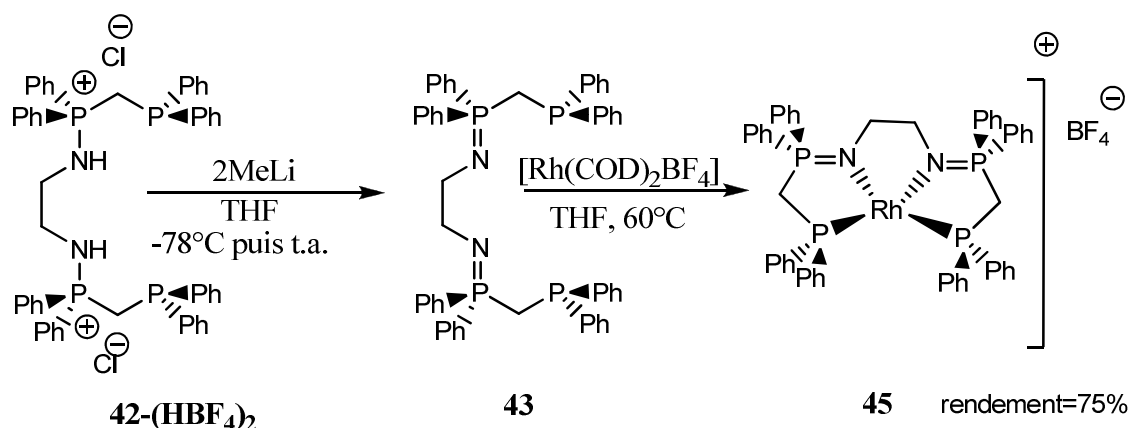


Schéma 22 : Synthèse du complexe de rhodium(I) $[P_2N_2Rh]^+ BF_4^-$

Comme le complexe **44**, le complexe **45** est obtenu sous forme de solide jaune après lavage à l'éther de pétrole. Les spectres de RMN du complexe **45** sont similaires à ceux du complexe **44**. Quant à la structure RX d'un monocristal du complexe **45**, elle confirme la présence du contre anion BF_4^- . Une vue de la structure RX et les paramètres les plus significatifs sont représentés ci-dessous. Le complexe **45** est bien un complexe monocationique de géométrie plan carré à 16 électrons.

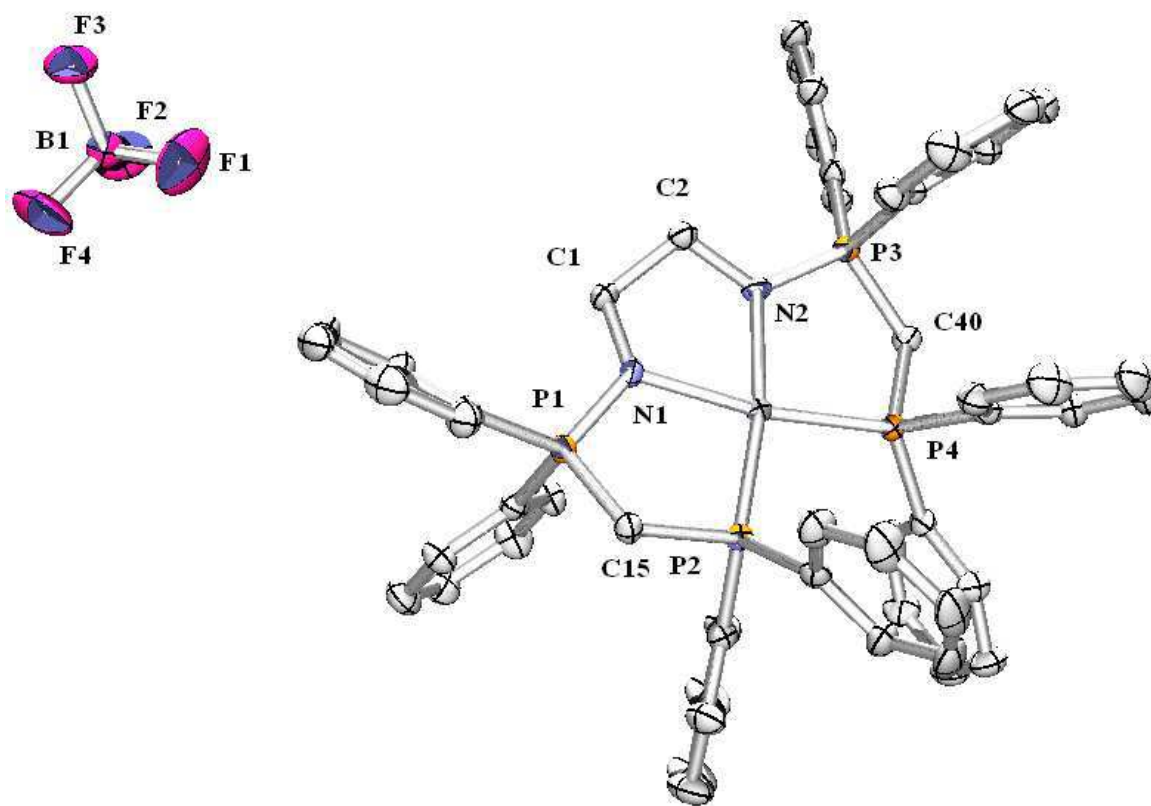


Figure 2 : Vue Ortep de **45. Ellipsoïdes thermiques dessinés à une probabilité de 50%. Les atomes d'hydrogène ont été omis pour plus de clarté. Distances (Å) et angles (°) sélectionnés:**

P2-Rh1 2.1937(6), N1-Rh1 2.091(2), N2-Rh1 2.095(2), P4-Rh1 2.1911(5), Rh1-B1 10.661, P1-N1 1.606(2), P3-N2 1.610(2), P1-C15 1.803(2), P2-C15 1.875(2), P3-C40 1.802(2), P4-C40 1.882(2); P4-Rh1-P2 100.28(2), N1-Rh1-N2 80.55(7), P4-Rh1-N2 89.78(5), P2-Rh1-N1 89.41(6), P1-C15-P2 106.6(1), P4-C40-P3 107.5(1), N1-P2-P4-N2 -0.83, P1-P2-P4-P3 15.21

Pour alléger le protocole expérimental, il est possible de mener les coordinations directement dans le dichlorométhane où le ligand est stable plusieurs heures. Ceci évite les échanges de solvant pour éliminer les sels.

De façon intéressante, il a été remarqué qu'en présence d'air et de sels chlorés (non retrait ou retrait incomplet), le complexe **45** en solution évolue lentement pour conduire à un nouveau complexe **46** (*Schéma 23*). En RMN du phosphore, un système AA'BB' est obtenu mais cette fois ci le déplacement chimique des phosphines et des iminophosphoranes est inversé. En effet, un doublet de triplet virtuel ($^2J_{P(III)-P(V)} = ^4J_{P(V)-P(V)} = 15.0$ Hz et $^1J_{Rh-P(III)} = 104.0$ Hz) à +19.1 ppm correspondant aux fonctions phosphines et un triplet de doublet à +41.2 ppm ($^2J_{P-P} = 15$ Hz et $^2J_{Rh-P(V)} = 17$ Hz) pour les fonctions iminophosphoranes sont observés en RMN du phosphore. Ces constantes J_{Rh-P} sont plus faibles que celles observées pour le complexe **45** (104 Hz versus 171 Hz), ce qui laisse penser à l'oxydation du rhodium si on s'en tient à la littérature.²⁶ Le complexe **46** a pu être isolé et a été caractérisé par RMN multinoyaux.

Ce complexe a été par la suite synthétisé de manière rationnelle par oxydation du complexe **45** avec un équivalent d'hexachloroéthane (C₂Cl₆) dans le dichlorométhane (*Schéma 23*). Un monocristal de ce complexe a été analysé par diffraction des rayons X. Une vue de la structure RX et les paramètres structuraux les plus significatifs sont représentées ci-dessous.

²⁶ Voir par exemple a) J. Duran, D. Oliver, A. Polo, J. Real, J. Benet-Buchholz, X. Fontrodona, *Tetrahedron: Asymmetry* **2003**, 14, 2529 b) G. Canepa, C. D. Brandt, H. Werner, *Organometallics*, **2004**, 23, 1140 c) M. Douglas, A. B. Chaplin A. S. Weller, *Organometallics*, **2008**, 27, 2918

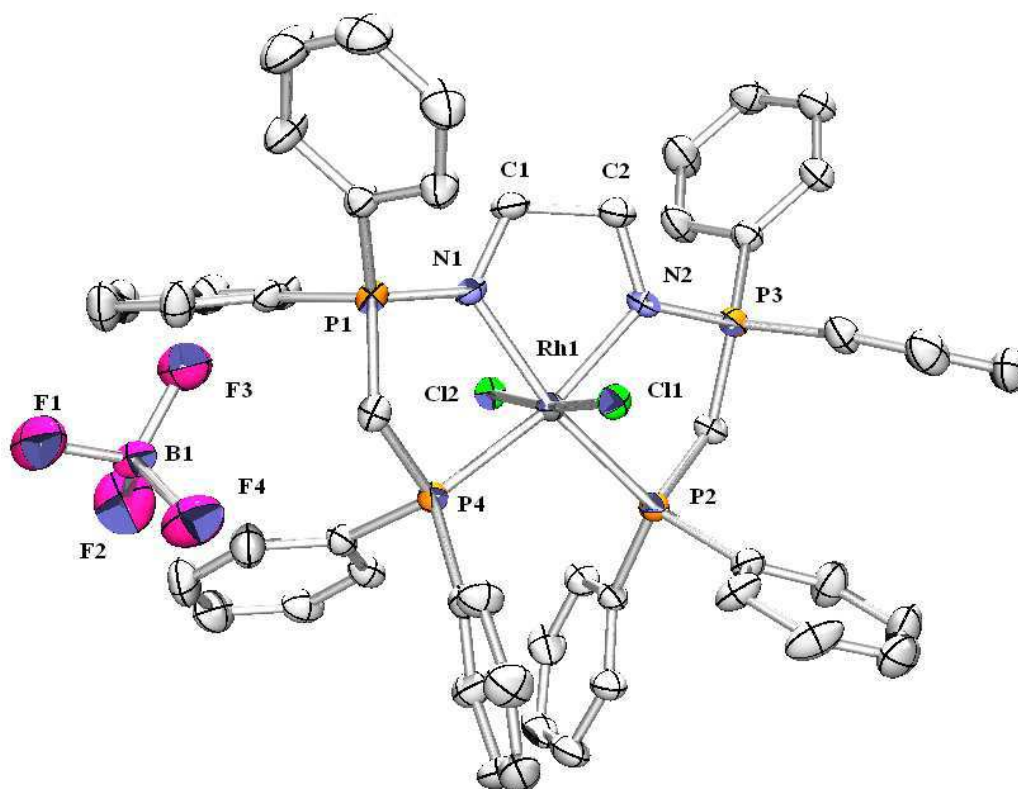


Figure 3 : Vue Ortep de **46**. Ellipsoïdes thermiques dessinés à une probabilité de 50%. Les atomes d'hydrogène ont été omis pour plus de clarté. Distances (Å) et angles (°) sélectionnés: P2-Rh1 2.2974(7), N1-Rh1 2.077(2), N2-Rh1 2.080(2), P4-Rh1 2.3097(7), Rh1-Cl1 2.3653(7), Rh1-Cl2 2.3616(7), Rh1-B1 7.040 P1-N1 1.591(2), P3-N2 1.585(2), P1-C15 1.803(3), P2-C15 1.848(3), P3-C40 1.806(3), P4-C40 1.851(3); P4-Rh1-P2 106.56(3), N1-Rh1-N2 80.5(1), P4-Rh1-N2 86.67(7), P2-Rh1-N1 86.85(7), Cl1-Rh1-Cl2 173.23(3), Cl1-Rh1-P2 98.02(2), Cl1-Rh1-P4 85.73(3), Cl1-Rh1-N2 87.91(7), Cl1-Rh1-N1 87.36(7), Cl2-Rh1-P2 85.06(3), Cl2-Rh1-P4 99.21(3), Cl2-Rh1-N2 87.76(7), Cl2-Rh1-N1 86.79(7), P1-C15-P2 109.2(1), P4-C40-P3 109.3(1), N1-P2-P4-N2 7.31, P1-P2-P4-P3 7.77

La structure RX confirme l'oxydation du complexe **45**. Le complexe **46** est alors un complexe de Rh(III) à 16 électrons et de géométrie octaédrique où les deux chlores supplémentaires sont en position apicale.

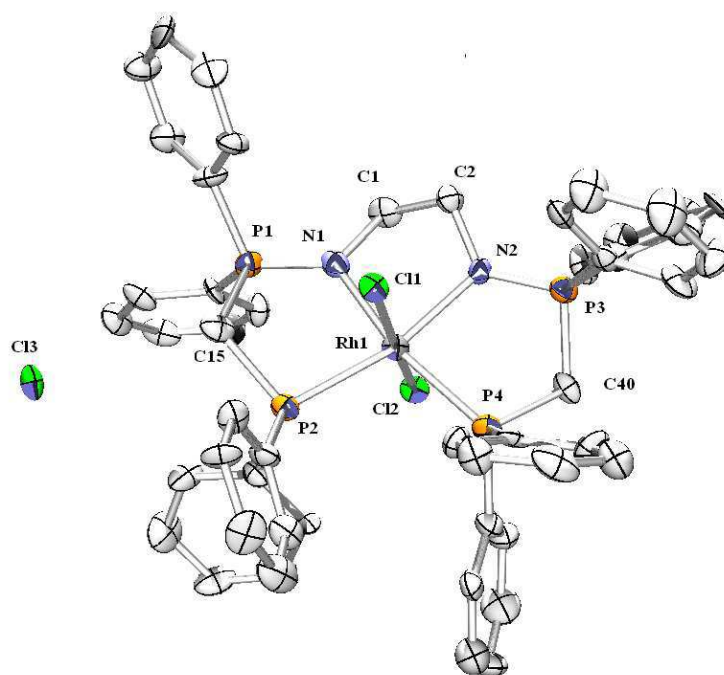


Figure 4 : Vue Ortep de **47**. Ellipsoïdes thermiques dessinés à une probabilité de 50%. Les atomes d'hydrogène ont été omis pour plus de clarté. Distances (Å) et angles (°) sélectionnés: P2-Rh1 2.2974(7), N1-Rh1 2.077(2), N2-Rh1 2.080(2), P4-Rh1 2.3097(7), Rh1-Cl1 2.3653(7), Rh1-Cl2 2.3616(7), Rh1-B1 7.040, P1-N1 1.591(2), P3-N2 1.585(2), P1-C15 1.803(3), P2-C15 1.848(3), P3-C40 1.806(3), P4-C40 1.851(3); P4-Rh1-P2 106.56(3), N1-Rh1-N2 80.5(1), P4-Rh1-N2 86.67(7), P2-Rh1-N1 86.85(7), Cl1-Rh1-Cl2 173.23(3), Cl1-Rh1-P2 98.02(2), Cl1-Rh1-P4 85.73(3), Cl1-Rh1-N2 87.91(7), Cl1-Rh1-N1 87.36(7), Cl2-Rh1-P2 85.06(3), Cl2-Rh1-P4 99.21(3), Cl2-Rh1-N2 87.76(7), Cl2-Rh1-N1 86.79(7), P1-C15-P2 109.2(1), P4-C40-P3 109.3(1), N1-P2-P4-N2 7.31, P1-P2-P4-P3 7.77

Tout comme pour le complexe **46**, le complexe **47** est un complexe de Rh(III) monocationique à 16 électrons et de géométrie octaédrique où les deux chlores sont en position apicale.

La réactivité de ces complexes de rhodium(I) et de rhodium(III) a été ensuite étudiée. Aucune réactivité intéressante (mis à part leur oxydation à l'air) n'a pu être mise en évidence pour les complexes de rhodium(I) que ce soit avec le dihydrogène, des halogénoarènes, le pinacolborane ou des silanes ($PhSiH_3$ ou $EtSiH_3$).

En ce qui concerne les complexes de rhodium(III), l'ajout de deux équivalents de silane ($PhSiH_3$) à une solution du complexe **47** dans le THF puis le chauffage du milieu réactionnel au reflux du THF a conduit à un changement de couleur de la solution (jaune à verdâtre) suggérant une réactivité du complexe **47** vis-à-vis du silane. Le spectre RMN du phosphore du

brut réactionnel a montré la disparition des signaux correspondants au complexe initial du Rh(III) et l'apparition de signaux semblables à ceux des complexes de Rh(I) **44** et **45**. Le spectre RMN du proton du nouveau complexe dans le THF-d⁸ a permis de localiser un signal correspondant à un hydruure de rhodium à -16.18 ppm (¹J_{H-Rh}=19.0Hz). Cependant, ce complexe n'a pas pu être isolé et être entièrement caractérisé car il s'est avéré très instable. Néanmoins, les données expérimentales nous permettent de proposer pour ce complexe une structure donnée au schéma ci-dessous (Schéma 25).

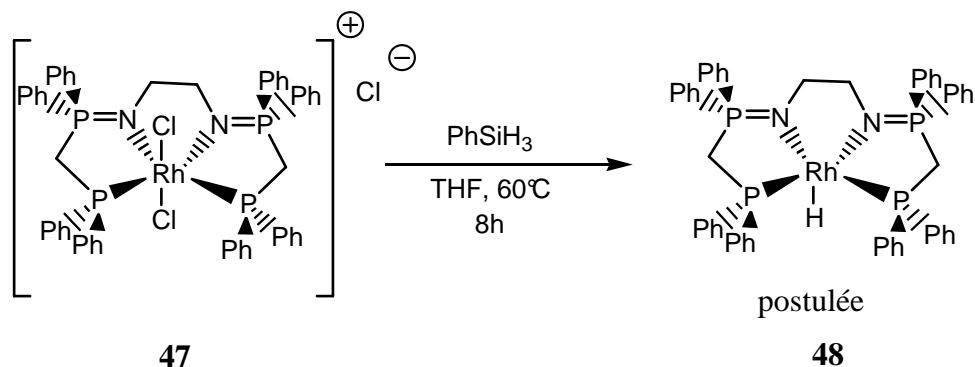


Schéma 25 : Réduction du complexe de rhodium(III) en un complexe d'hydruure de rhodium(I) par un silane

Il a également été remarqué que l'ajout de deux équivalents d'*i*-PrONa à une solution du complexe **47** dans un mélange isopropanol (*i*-PrOH)/THF) induit après 8h à 60°C une transformation du complexe (Schéma 26). En effet, là encore le spectre RMN³¹P{H} obtenu est similaire à celui d'un complexe de Rh(I) suggérant la formation du complexe **49**.

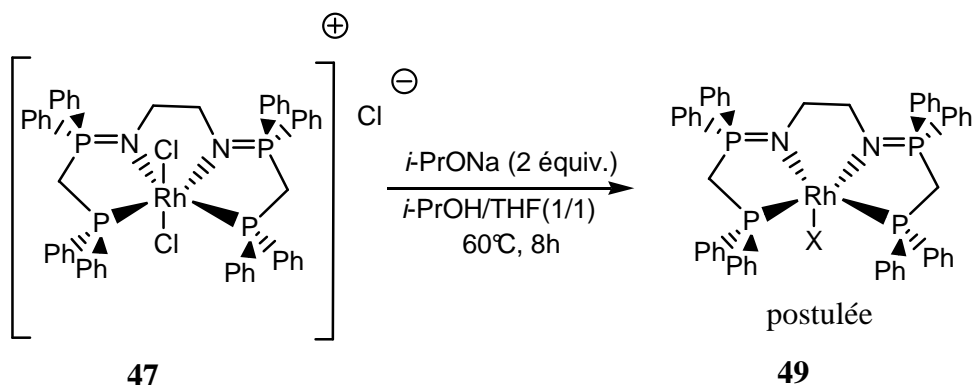


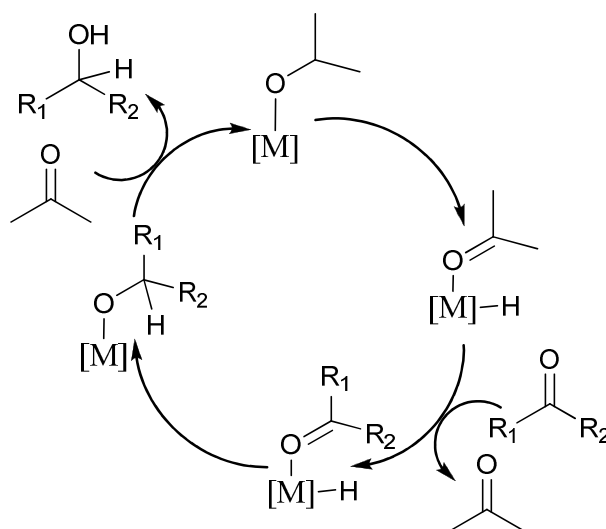
Schéma 26 : Réduction du complexe de rhodium(III) en un complexe de rhodium(I) par l'isopropanolate de sodium

Ce complexe **49** n'a pas pu être isolé mais cette dernière réactivité a conduit à tester les complexes dans la catalyse d'hydrogénation par transfert d'hydruure.

C. Application en catalyse d'hydrogénation par transfert d'hydrure

D.1. Rappel

La réduction de liaison multiple (alcène, cétone, imine) avec l'aide de donneur d'hydrure en présence de catalyseur est appelée réaction d'hydrogénation par transfert d'hydrure.²⁷ Le processus implique le retrait d'un hydrure du réactif donneur par le métal du catalyseur puis ou en un mécanisme concerté l'addition de cet hydrure sur un groupement fonctionnel insaturé (substrat : accepteur). Ainsi, peuvent être réduits des cétones, des acides et des esters α,β -insaturés, des imines ainsi que des composés nitro en présence de catalyseur homogène ou hétérogène.²⁸ Les donneurs d'hydrure couramment utilisés sont des hydrocarbures insaturés (le cyclohexène ou le cyclohexadiène), des alcools (le méthanol, l'isopropanol²⁹, l'alcool benzylique) ou encore l'acide formique²⁸ et leurs sels correspondants. L'utilisation de ces donneurs d'hydrure évite l'utilisation du dihydrogène et les risques que cela représente (haute pression). Ci-dessous, la figure 5 représente un exemple du mécanisme avec l'isopropanolate de sodium comme donneur d'hydrure, une cétone comme accepteur d'hydrure.



²⁷ a) G. Brieger, T. J. Nestrick, *Chem. Rev.* **1974**, 74, 567 b) S. Gladiali, E. Alberico, *Chem. Soc. Rev.* **2006**, 35, 226 c) J. S. M. Samec, J. M. Backwall, P. G. Anderson, P. Brandt, *Chem. Soc. Rev.* **2006**, 35, 237 d) S. E. Clapham, A. Hadzovis, R. H. Morris *Coord. Chem. Rev.* **2004**, 248, 2201

²⁸ a) R. A. W. Johnstone, A. H. Wilby, I. D. Entwistle, *Chem. Rev.* **1985**, 85, 123 b) V. Matteoli, P. Frediani, M. Bianchini, C. Botteghi, S. Gladiali, *J. Mol. Cat.* **1981**, 12, 265

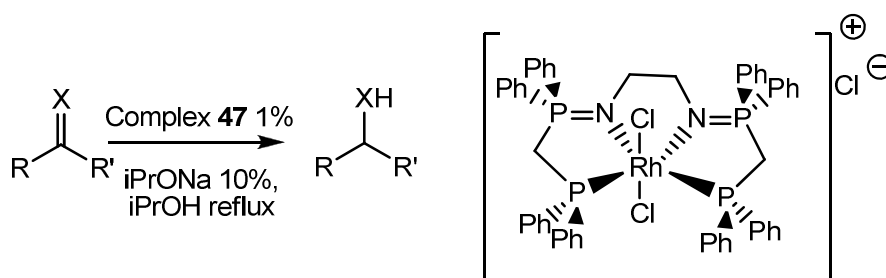
²⁹ a) R. Noyori, S. Hashiguchi, *Acc. Chem. Res.* **1997**, 30, 97-102 b) D. S. Matharu, D. J. Morris, G. J. Clarkson, M. Wills, *Chem. Comm.* **2006**, 3232

Figure 5 : Mécanisme d'hydrogénation de cétones par transfert d'hydrure

Dans la littérature, il existe beaucoup de catalyseurs efficaces en hydrogénation par transfert d'hydrure impliquant des ligands P₂N₂ et même des ligands P₂N₂ chiraux. Si beaucoup de ces catalyseurs sont à base d'iridium⁷, de ruthénium^{5b, 6a, 8b, 13} et de fer^{9b-e}, il en existe très peu à base de rhodium.^{6b,30}

D.2. Tests catalytiques

Les tests catalytiques d'hydrogénation par transfert d'hydrure ont été menés avec les complexes **44** et **47**. Les réactions ont été conduites au reflux de l'isopropanol en présence de 1% de catalyseur et 10% d'isopropanolate de sodium et ont été suivies par RMN du proton dans le chloroforme deutéré. Les réactions ont été conduites avec différentes cétones (alkyles et aromatiques) ainsi qu'avec une imine (Tableau 1).

**47**

Entrée	X	R	R'	Conversion 4h, 8h, 18h (%)
1	O	Ph	CH ₃	100 (4h)
2	O	Ph	CH ₃	90, 97, 99
3	O	<i>p</i> -Cl-Ph	CH ₃	44,51, 99
4	O	<i>p</i> -Me-Ph	CH ₃	98, 99 (8h)
5	O	<i>p</i> -OMe-Ph	CH ₃	74, 86, 96
6	O	Ph	<i>i</i> -Pr	51, 55, 71
7	O	CH ₃	<i>i</i> -Pr	47, 65, 85 (94% après 24h)
8	NPh	Ph	H	22,32, 58 (67% après 24h)

Tableau 1 : Résultats catalytiques d'hydrogénation par transfert d'hydrure (1.4mmol de substrat/1% catalyseur/10% *i*-PrONa dans 5 mL d'*i*-PrOH)

L'acétophénone est par exemple réduit à 90% en alcool correspondant en 4h (entrée 2). La même réaction menée avec le complexe de rhodium(I) **44** est plus rapide puisque la

³⁰ J. X. Gao, X. D. Yi, P. P. Xu, C. L. Tang, H. Zhang, H. L. Wan, T. Ikariya, *J. Mol. Cat. A:Chem.* **2000**, 159, 3

conversion est totale (100%) en 4h (entrée 1). A noter que dans les mêmes conditions sans catalyseur à savoir pour une concentration [i-PrONa]~0.03 mol L⁻¹, l'acétophénone n'est réduit que de 50% après 18h de réaction.³¹ Le complexe **47** étant plus stable et plus facile à manipuler que le complexe **44**, il a été utilisé pour les autres tests catalytiques.

Ainsi, les acétophénones para-substituées ont été réduites efficacement en présence de 1% de catalyseur (entrée 3-5), la réaction est plus rapide pour le *para*-méthylacétophénone. L'isobutyrophénone a été convertie à 71% après 18h. Ces résultats en terme de conversions sont comparables pour l'acétophénone et meilleurs pour les autres que ceux obtenus par Gao et son équipe pour des systèmes à base de rhodium(I) et de ligands P₂N₂ diaminodiphosphines et diiminodiphosphines (86% conversion de l'acétophénone en 7h).^{6a, 29} Le complexe **47** a été aussi efficace dans l'hydrogénation d'une cétone alkyle : le 3-méthyl-2-one (entrée 7, 94% de conversion en 1 jour) et d'une imine : le N-benzylidèneaniline (entrée 8, 67% en un jour).

Afin de mieux comprendre le mécanisme de la réaction, la catalyse a été suivie en RMN du phosphore. Comme en version stoechiométrique (Schéma 26), la RMN³¹P{H} du brut de catalyse montre la présence d'un complexe de rhodium(I) tétracoordiné par le ligand P₂N₂. Aucune décomposition du ligand n'est observée. La première étape consiste donc en la réduction du complexe initialement mis en réaction de Rh(III) à Rh(I). Cependant, il est difficile d'expliquer la formation de l'espèce active puisqu'il n'y a aucun site vacant sur le rhodium pour permettre le transfert d'hydrure. La participation du ligand dans le mécanisme, notamment par l'intermédiaire de la fonction iminophosphorane qui peut être un amidure masqué (azote) ou un site électrophile (phosphore), reste une possibilité.

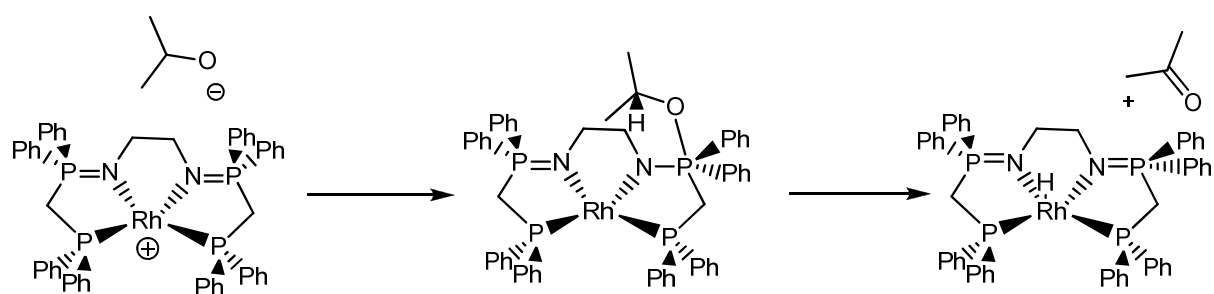


Schéma 27 : Possibilité de la participation du ligand

L'autre éventualité est la décooordination d'un bras phosphine du ligand qui libère alors transitoirement un site de coordination.

³¹ Voir par exemple a) M. C. Carrion, F. A. Jalon, B. R. Manzano, A. M. Rodriguez, F. Sepulveda and M. Maestro, *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2007**, 3961 b) L. Yang, A. Kruger, A. Neels and M. Albrecht, *Organometallics*, **2008**, 27, 3161 c) C. Ganesamoorthy, M. S. Balakrishna and J. T. Mague, *Dalton Trans.*, **2009**, 1984

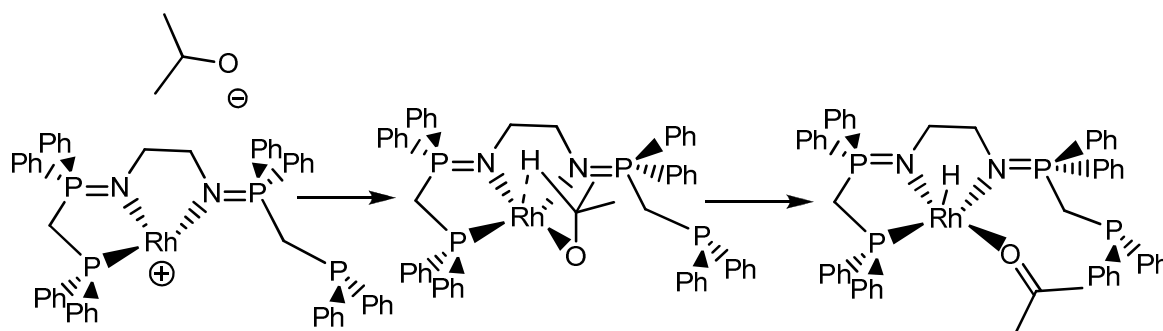


Schéma 28 : Décoordination d'un bras phosphine

Pour répondre à cette question, la réaction entre le complexe **21** et un équivalent d'isopropanolate de sodium a été menée dans le THF-d⁸ et suivie par RMN du phosphore et du proton.

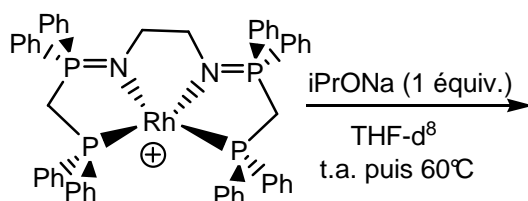


Schéma 29 : Réaction du complexe 19 avec un équivalent d'i-PrONa

Les spectres RMN sont complexes et ne permettent pas de conclure ; aucun signal d'hydruure ni celui de phosphine décoordonnée n'est observé. Mais, en RMN³¹P{H}, les signaux et les figures de couplages observés sont nombreux et vont dans le sens d'une dissymétrisation du complexe.

Une étude théorique pour permettre d'élucider le mécanisme a été envisagée. Cependant malgré de nombreuses tentatives, aucune n'a permis de déterminer le mécanisme.

D. Conclusions

En conclusion, il a été développé une synthèse en deux étapes d'un nouveau ligand tétradente P₂N₂ associant deux groupements iminophosphoranes et deux fonctions phosphines. Cette synthèse, réalisable à l'échelle de plusieurs grammes, se fait à partir de produits commerciaux, par piégeage de l'adduit monobromé de la DPPM par l'éthylène diamine.

La coordination de ce ligand au rhodium(I) et au rhodium(III) a été menée. Les complexes ont été alors isolés avec de bons rendements et caractérisés. La réactivité des complexes de

rhodium(I) s'est avéré décevante puisque seule leur oxydation a pu être réalisée. Pour le complexe de rhodium(III), sa réduction a pu être menée en présence de silane et d'isopropanolate de sodium. Cela a conduit à valoriser ce complexe en catalyse d'hydrogénation par transfert d'hydrure.

Les catalyses ont été menés avec différents substrats allant de cétones aromatiques, alkyles mais aussi une imine. Les résultats sont satisfaisants et comparables à ceux de la littérature. Cependant, le mécanisme de la réaction n'a pas pu être élucidé.

E. Bibliographie

1. a) L. Sacconi, A. Dei, *J. Coord. Chem.* **1979**, 1, 229 b) A. Bianchi, C. A. Ghilardi, C. Mealli, L. Sacconi, *J. Chem. Soc. Chem. Comm.* **1972**, 651
2. J. C. Jeffery, T. B. Rauchfuss, P. A. Tucker, *Inorg. Chem.* **1980**, 19, 3306
3. T. S. Li, R. Churlaud, A. J. Lough, K. Abdu-Rashid, R. H. Morris, *Organometallics* **2004**, 23, 6239
4. J. C. Jeffery, T. B. Rauchfuss, P. A. Tucker, *Inorg. Chem.* **1980**, 19, 3306
5. a) W. K. Wong, J. X. Gao, Z. Y. Zhou, T. C. W. Mak, *Polyhedron* **1993**, 12, 1415 b) J. X. Gao, H. Zhang, X. D. Yi, P. P. Xu, C. L. Tang, H. L. Wan, K. R. Tsai, T. Ikariya, *Chirality* **2000**, 12, 383 (ligand **E**₁) c) C. Sui-Seng, F. N. Haque, A. Hadzovic, A. M. Pütz, V. Reuss, N. Meyer, A. J. Lough, M. Zimmer-De Iuliis, R. H. Morris, *Inorg. Chem.* **2009**, 48, 735 (ligands **F**₁ et **G**₁) d) J. X. Gao, P. P. Xu, X. D. Yi, C. B. Yang, H. Zhang, S. H. Cheng, H. L. Wan, K. R. Tsai, T. Ikariya, *J. Mol. Catal. A* **1999**, 147, 105 (ligand **H**₁) e) S. Bachmann, M. Furler, A. Mezzetti, *Organometallics* **2001**, 20, 2102 (ligand **I**₁)
6. a) W. K. Wong, T. W. Chik, K. N. Hui, I. Williams, X. Feng, T. C. W. Mak, C. M. Che, *Polyhedron* **1996**, 15, 4477 (ligand **K**₁) b) J. X. Gao, X. D. Yi, P. P. Xu, C. L. Tang, H. L. Wan, T. Ikariya, *J. Organomet. Chem.* **1999**, 592, 290 (ligand **L**₁)
7. a) Y. Y. Li, X. Q. Zhang, Z. R. Dong, W. Y. Shen, G. Chen, J. X. Gao, *Org. Lett.*, **2006**, 8, 5565 b) Y. Xing, J. S. Chen, Z. R. Dong, Y. Y. Li, J. X. Gao, *Tetrahedron Lett.*, **2006**, 47, 4501
8. a) J. X. Gao, H. L. Wan, W. K. Wong, M. C. Tse, W. T. Wong, *Polyhedron*, **1996**, 15, 1241 c) T. S. Li, R. Churlaud, A. J. Lough, K. Abdur-Rashid, R. H. Morris, *Organometallics*, **2004**, 23, 6239 c) C. Shotes, A. Mezzetti, *J. Am. Chem. Soc.*, **2010**, 132, 11, 3652
9. a) A. A. Mikhailine, E. Kim, C. Dingels, A. J. Lough and R. H. Morris, *Inorg. Chem.* **2008**, 47, 6587 b) C. Sui-Seng, F. Freutel, A. J. Lough and R. H. Morris, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2008**, 47, 940 c) N. Meyer, A. J. Lough and R. H. Morris, *Chem. Eur. J.*, **2009**, 15, 5605 d) A. Mikhailine, A. J. Lough and R. H. Morris, *J. Am. Chem. Soc.*, **2009**, 131, 1394 e) R. H. Morris, *Chem. Soc. Rev.*, **2009**, 38, 2282
10. a) C. Bonaccorsi, S. Bachmann, A. Mezzetti, *Tetrahedron: Asymmetry* **2003**, 14, 845 b) S. Bachmann, M. Furler, A. Mezzetti, *Organometallics*, **2001**, 20, 2102
11. a) R. M. Stoop, S. Bachmann, M. Valentini, A. Mezzetti, *Organometallics* **2000**, 19, 4117 b) W. K. Wong, X. P. Chen, T. W. Chik, W. Y. Wong, J. P. Guo, F. W. Lee, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2003**, 3539
12. T. Li, I. Bergner, F. N. Haque, M. Z. D. Iuliis, D. Song, R. H. Morris, *Organometallics* **2007**, 26, 5940
13. a) J. X. Gao, T. Ikariya, R. Noyori, *Organometallics* **1996**, 15, 1087 b) J. X. Gao, P. P. Xu, X. D. Yi, C. B. Yang, H. Zhang, S. H. Cheng, H. L. Wan, K. R. Tsai, T. Ikariya, *J. Mol. Catal. A-Chem.*, **1999**, 147, 105
14. a) B. M. Trost, D. L. Van Vrancken, C. Bingle, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, 114, 9327 b) B. M. Trost, D. L. Van Vrancken, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1992**, 31, 228 c) C. P. Butts, J. Crosby, G. C. Lloyd-Jones, S. C. Stephen, *Chem. Comm.* **1999**, 1707
15. a) B. M. Trost, M. G. Organ, G. A. Odoherty, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, 117, 9662 b) B. M. Trost, B. Breit, S. Peukert, J. Zambrano, J. W. Ziller, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1995**, 34, 2386 c) B. M. Trost, C. B. Lee, J. M. Weiss, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, 117, 7247 d) B. M. Trost, R. C. Bunt, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1996**, 35, 99 e) B. M. Trost, D. L. Van Vranken, *Chem. Rev.* **1996**, 96, 395 f) B. M. Trost, R. Radinov, E. M. Grenzer, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, 119, 7879 g) B. M. Trost, F. D. Toste, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, 120,

- 815 h) B. M. Trost, B. Breit, M. G. Organ, *Tetrahedron Lett.* **1994**, 35, 5817 i) B. M. Trost and M. L. Crawley, *Chem. Rev.*, 2003, **103**, 2921
16. a) B. M. Trost, M. G. Organ, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, 116, 10320 b) B. M. Trost, M. J. Krische, R. Radinov, G. Zanon, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, 118, 6297 c) B. M. Trost, D. E. Patterson, *J. Org. Chem.* **1998**, 63, 1339
17. a) B. M. Trost, F. D. Toste, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, 121, 4545 b) B. M. Trost, B. Breit, M. G. Organ, *Tetrahedron Lett.* **1995**, 35, 5817
18. K. R. Campos, M. Journet, S. Lee, E. J. J. Grabowski, R. D. Tillyer, *J. Org. Chem.* **2005**, 70, 268
19. R. A. Swanson, B. O. Patrick, M. J. Ferguson, C. J. A. Daley, *Inorg. Chim. Acta* **2007**, 360, 2455
20. L. Boubekur, L. Ricard, N. Mézailles, M. Demange, A. Auffrant, P. Le Floch, *Organometallics* **2006**, 25, 3091
21. L. Boubekur, S. Ulmer, L. Ricard, N. Mézailles, P. Le Floch, *Organometallics* **2006**, 25, 315
22. L. Boubekur, *Les iminophosphoranes : synthèse, propriétés en coordination et application en catalyse*, thèse de l'Ecole Polytechnique, Palaiseau, **2006**
23. A. Buchard, *Chimie de Coordination des iminophosphoranes et nouveaux systèmes catalytiques*, thèse de l'Ecole Polytechnique, Palaiseau, **2009**
24. A. Buchard, B. Komly, A. Auffrant, X. F. Le Goff, P. Le Floch, *Organometallics* **2008**, 27, 4380
25. A. Buchard, H. Heuclin, A. Auffrant, X. F. Le Goff, P. Le Floch, *Dalton Trans.* **2009**, 1656
26. Voir par exemple a) J. Duran, D. Oliver, A. Polo, J. Real, J. Benet-Buchholz, X. Fontrodona, *Tetrahedron: Asymmetry* **2003**, 14, 2529 b) G. Canepa, C. D. Brandt, H. Werner, *Organometallics*, **2004**, 23, 1140 c) M. Douglas, A. B. Chaplin, A. S. Weller, *Organometallics*, **2008**, 27, 2918
27. a) G. Brieger, T. J. Nestrick, *Chem. Rev.* **1974**, 74, 567 b) S. Gladiali, E. Alberico *Chem. Soc. Rev.* **2006**, 35, 226 c) J. S. M. Samec, J. M. Backwall, P. G. Anderson, P. Brandt *Chem. Soc. Rev.* **2006**, 35, 237 d) S. E. Clapham, A. Hadzovic, R. H. Morris *Coord. Chem. Rev.* **2004**, 248, 2201
28. a) R. A. W. Johnstone, A. H. Wilby, I. D. Entwistle, *Chem. Rev.* **1985**, 85, 123 b) V. Matteoli, P. Frediani, M. Bianchini, C. Botteghi, S. Gladiali, *J. Mol. Cat.* **1981**, 12, 265
29. a) R. Noyori, S. Hashiguchi, *Acc. Chem. Res.* **1997**, 30, 97 b) D. S. Matharu, D. J. Morris, G. J. Clarkson, M. Wills, *Chem. Comm.* **2006**, 3232
30. J. X. Gao, X. D. Yi, P. P. Xu, C. L. Tang, H. Zhang, H. L. Wan, T. Ikariya *J. Mol. Cat. A: Chem.* **2000**, 159, 3
31. Voir par exemple a) M. C. Carrion, F. A. Jalon, B. R. Manzano, A. M. Rodriguez, F. Sepulveda and M. Maestro, *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2007**, 3961 b) L. Yang, A. Kruger, A. Neels and M. Albrecht, *Organometallics*, **2008**, 27, 3161 c) C. Ganesamoorth, M. S. Balakrishna and J. T. Mague, *Dalton Trans.*, **2009**, 1984

CONCLUSION

Au cours de ce travail de thèse, la synthèse de nouveaux ligands mixtes combinant des fonctions de propriétés électroniques différentes a été abordée. Leur chimie de coordination a été étudiée et certains complexes isolés ont été utilisés en catalyse.

La première partie a porté sur des ligands dits alpha-P, N.

Dans le premier chapitre, la coordination de ligands bidentes PCNCP facilement synthétisés à partir de différentes amines primaires ont été coordonnés au chrome(III) d'une part et au nickel(II) d'autre part. Les complexes obtenus ont été utilisés en catalyse d'oligomérisation de l'éthylène sous activation par du MAO. Les complexes du chrome ont permis suivant la nature des substituants des ligands une trimérisation sélective de l'éthylène. Ces effets de substituants ont été rationalisés par calculs DFT menés sur les étapes clés du mécanisme métallacyclique déterminant la sélectivité hex-1-ène/oct-1-ène.

Le deuxième chapitre s'est porté sur la synthèse de dérivés phosphine-amines et thiophosphorane-amines et leur dérivé amidure. Cependant, la lithiation s'est avérée plus délicate que prévu. En effet, le plus souvent, ces anions se dissocient en phosphide lithium ou thiophosphinite lithium et l'imine correspondants. Les résultats expérimentaux se sont révélés en parfait accord avec ceux de l'étude DFT qui a néanmoins mis en évidence un schéma de substitution pour lequel l'amidure devait être stable. En effet, la phosphine-amido $[\text{Cy}_2\text{PCH}_2\text{NPhLi}]$ a été isolée avec un bon rendement. L'étude de coordination de ce lithien et de sa version NH au rhodium(I) a été menée. Pour le complexe portant la phosphine-amido $[\text{Cy}_2\text{PCH}_2\text{NPhLi}]$ comme ligand, les observations expérimentales laissent suggérer la formation d'un complexe où le sel LiCl est dans la sphère de coordination du métal. En parallèle, la déchloration du complexe obtenu de la coordination du ligand $[\text{Cy}_2\text{PCH}_2\text{NHPh}]$ au Rh(I) a mené au complexe cationique $[(\text{P}, \text{NH})\text{Rh}(\text{COD})]^+$.

Dans le troisième chapitre, un nouveau ligand mixte phosphine-alcène a été synthétisé avec succès. L'étude de coordination au rhodium(I) et à l'iridium(I) a permis d'isoler les complexes de structure bipyramide à base trigonale correspondant. L'étude de réactivité des complexes a été menée mais s'est avérée difficile du fait de la faible solubilité des complexes dans les solvants organiques usuels. Néanmoins, les complexes cationiques ont pu être isolés par retrait du chlore en présence d'acétonitrile. Mais là encore, la solubilité est restée limitée à l'acétonitrile. La réactivité vis-à-vis de PBU_3 a montré un comportement différent du complexe du rhodium par rapport à celui du complexe d'iridium. Cependant, la faible solubilité des complexes a là encore limité leur étude de réactivité et leur application en catalyse.

Dans la deuxième partie, le développement de ligands mixtes comportant la fonction iminophosphoranes a été abordé.

Dans le premier chapitre, une nouvelle méthode simple de préparation de ligands mixtes bidentes associant la fonction iminophosphorane à d'autres groupements potentiellement coordinants a été développée. A partir du sel d'aminophosphonium $[\text{PPh}_3\text{NHPH}]^+ [\text{Br}]^-$, la formation du lithien $[\text{LiCH}_2\text{PPh}_2\text{NPh}]$ est aisée. Ce dernier a été piégé par différents électrophiles. Des dérivés iminophosphorane-phosphine, -silane, -étain, -thiolate ou leurs sels aminophosphoniums obtenu par simple traitement acide ont été isolés. Les premières coordinations ont été menées avec le dérivé iminophosphorane-thiolate et deux complexes, l'un du palladium(II), l'autre du ruthénium(II) ont été obtenus. Actuellement, cette voie de synthèse est exploitée au laboratoire pour synthétiser de nouveaux ligands bidentes voire tridentes.

Dans le deuxième chapitre, la synthèse d'un nouveau ligand pinceur bis(iminophosphoranes)amidure NNN a été mise au point. A partir de la diamine, facile d'accès, des bis(iminophosphoranes)amidures différant par leur substitution sur le phosphore ont été synthétisés. Les premiers tests de coordination ont permis d'isoler des complexes du zirconium, du nickel et du palladium. Les études de réactivité des complexes du palladium devront être menées. Il sera possible d'envisager de les utiliser en catalyse (Kumada, Negishi...) selon les résultats de ces études. La coordination de ces bis(iminophosphorane)amidure à d'autres métaux de transition et à des lanthanides reste à étudier.

Le troisième chapitre concerne la coordination au rhodium(I) et au rhodium(III) d'un ligand tétradente phosphine-iminophosphorane obtenu à partir de la DPPM et de l'éthylène diamine. La réactivité du complexe du rhodium(I) a été décevante puisque seule son oxydation a pu être menée à bien. Pour le complexe de rhodium(III), sa réduction a été observée en RMN lors de sa mise en réaction avec des silanes ou de l'isopropanolate de sodium. Cela a conduit à l'utiliser en catalyse d'hydrogénation par transfert d'hydrure. Les réactions ont été menées avec différents substrats (accepteurs d'hydrure) allant de cétones aromatiques, alkyles mais aussi une imine et les résultats se sont avérés satisfaisants.

De façon générale, les résultats de la deuxième partie sont prometteurs et demandent des investigations supplémentaires. De nombreux ligands peuvent être « imaginés » à partir de l'anion $[\text{LiCH}_2\text{PPh}_2\text{NPh}]$ décrit dans le premier chapitre. De plus, la chimie de coordination du ligand pinceur tridente NNN n'a pas pu être entièrement étudiée (faute de temps), il devrait être à même de stabiliser d'autres centres métalliques.

PARTIE EXPERIMENTALE

A. Conditions générales

A.1. Procédures de synthèse

A.1.1. Solvants et conditions expérimentales

Sauf mention particulière, toutes les réactions ont été effectuées sous atmosphère inerte d'azote (techniques de Schlenk) ou d'argon (en utilisant la boîte à gants). Sauf indication contraire, les solvants utilisés sont dégazés et distillés sous atmosphère inerte. Le tétrahydrofurane, l'hexane et l'éther diéthylique sont distillés sur Na/benzophénone. Le dichlorométhane est distillé sur P₂O₅. Le toluène est séparé des autres résidus par évaporation à l'évaporateur rotatif, dégazé puis distillé sur sodium.

A.1.2. Précurseurs métalliques et autres réactifs

Les réactifs employés ont été achetés auprès de différentes sociétés (Siga Aldrich, Acros organic, Fluka, Lancaster, Strem chemical) et utilisés sans purification supplémentaire. Les amines primaires et secondaires et l'iso-propanol utilisés ont été purifiés par distillation sur CaH₂. Le MAO (10% en masse dans le toluène) est celui commercialisé par Aldrich. L'éthylène (qualité N25, pur à 99.5%) a été acheté chez Air Liquide. Le *n*-heptane (qualité analytique) a été acheté chez Carlo Erba. La dibutylphosphine¹, le 1-cyano-2,5-diphénylphosphole (DPP-CN)² ont été obtenus selon les modes opératoires décrits dans la littérature. Les précurseurs organométalliques [CrCl₃(THF)₃]³, [NiBr₂(DME)]⁴, [Rh(COD)Cl]₂⁵, [Rh(COE)₂Cl]₂⁶, [Rh(COD)₂BF₄]⁷, [RhCl₃(THT)₃]⁸, [Ir(COE)₂Cl]₂⁹, [RuCl₂(p-cymène)]₂¹⁰, [ZrCl₄(THF)₂]¹¹ et [PdCl₂(SMe₂)₂]¹² ont été préparés selon les procédures publiées dans la littérature.

¹ C. A. Busacca, J. C. Lorenz, N. Grinberg, N. Haddad, M. Hrapchak, B. Latli, H. Lee, P. Sabila, A. Saha, M. Sarvestani, S. Shen, R. Varsolona, X. Wei, C. H. Senanayake, *Org. Lett.* **2005**, 7, 4277

² G. Mora, B. Deschamps, S. Van Zutphen, X. F. Le Goff, L. Ricard, P. Le Floch *Organometallics* **2007**, 26, 1846

³ P. Boudjouk, J. H. So, *Inorg. Synth.* **1992**, 29, 108

⁴ R. B. King *Organometallics Syntheses*, Academic Press, New York, **1965**, 1, 170

⁵ G. Giordano, R. H. Crabtree, R. M. Heintz, D. Forster, D. E. Morris *Inorg. Synth.*, **1990**, 28, 88

⁶ A. Vanderent, A. L. Onderdelinden *Inorg. Synth.*, **1990**, 28, 90

⁷ G. Giordano, R. H. Crabtree, R. M. Heintz, D. Forster, D. E. Morris *Inorg. Synth.*, **1990**, 28, 96

⁸ E. A. Allen, G. Wilkinson *J. Chem. Soc.-Dalton Trans.* **1972**, 613

⁹ R. Cramer, J. A. McCleverty, J. Bray *Inorg. Synth.*, **1982**, 15, 19

¹⁰ M. A. Bennet, T. N. Huang, T. W. Matheson, A. K. Smith *Inorg. Synth.* **1982**, 21, 74

¹¹ L. E. Manzer, J. Deaton, P. Sharp, R. R. Schrock *Inorg. Synth.* **1982**, 21, 136

A.2. Techniques de caractérisation

A.2.1. Spectroscopie RMN

Les spectres RMN ont été enregistrés sur un spectromètre Bruker 300 SY opérant à 300 MHz pour le ^1H , à 75.5 MHz pour le ^{13}C et à 121.5 MHz pour le ^{31}P . Les déplacements chimiques, positifs pour les champs faibles, sont exprimés en parties par million (ppm) par rapport aux pics résiduels des solvants deutérés utilisés pour le ^1H et le ^{13}C et par rapport à H_3PO_4 (85%) (référence externe) pour le ^{31}P . Les spectres sont enregistrés à 20°C, les exceptions étant spécifiées. Les constantes de couplage sont données en hertz. Les abréviations suivantes sont utilisées pour décrire les spectres RMN : s (singulet), d (doublet), t (triplet), q (quadruplet), quint. (quintuplet), sept. (septuplet), m (multiplet), dd (doublet de doublet), bs (pour broad singlet ou large singlet), vt (virtual triplet).

A.2.2. Diffraction des rayons X

Les données nécessaires à la détermination des structures RX ont été mesurées avec un diffractomètre Kappa-CCD de marque Nonius. Les mesures sont effectuées à la longueur d'onde $\text{K}\alpha$ du molybdène ($\lambda = 0.71070\text{\AA}$) filtrée par lame de graphite. Elles sont en général conduites à 150K grâce à un cryostat à jet gazeux Cryostream Série 600 de la société Oxford Cryosystems. Les structures sont résolues par méthode directe avec SIR97¹³ et affinées par la méthode des moindres carrés avec SHELXL-97.¹⁴ Les représentations ORTEP des structures moléculaires sont réalisées à l'aide du programme ORTEP 3 pour Windows.¹⁵

A.2.3. Les analyses élémentaires

Les microanalyses ont été effectuées au service de microanalyse du CNRS à Gif-sur-Yvette ou de la « London Metropolitan University ». Les masses molaires (M) sont en g.mol^{-1} .

A.2.4. Les analyses par spectrométrie de masse

¹² P. K. Byers, A. J. Canty, D. Kruis, B. A. Markies, J. Boersma, G. Van Koten *Inorg. Synth.* **1998**, 32, 162

¹³ A. Altomare, M. C. Burla, M. Camalli, G. Cascarano, C. Giacovazzo, A. Guargliardi, A. C. G. Moliterni, G. Polidori, R. Spagna, *J. Appl. Cryst.* **1999**, 32, 115

¹⁴ G. M. Sheldrick, SHELXLS-96, Program for resolution of crystals structure, University of Göttingen, (Germany), **1996**

¹⁵ L. J. Farrugia, ORTEP 3, *J. Appl. Cryst.* **1997**, 32, 565

Les spectres de masse ont été effectués au service de spectrométrie de masse du CNRS-Ecole Polytechnique.

A.2.5. Chromatographie en Phase gazeuse

Les analyses chromatographiques en phase gazeuse ont été réalisées sur un appareil Perichrom PR2100 équipée d'une colonne HP PONA (50 m x 0.2 mm x 0.5 μ m), d'un détecteur FID, l'hélium étant le gaz vecteur.

A.2.6. Détails théoriques

L'ensemble des calculs ont été réalisés au niveau DFT en utilisant la suite logicielle Gaussian 03.¹⁶ Le logiciel Gaussview a permis de visualiser les résultats.

B. Modes opératoires

B.1. Partie 1

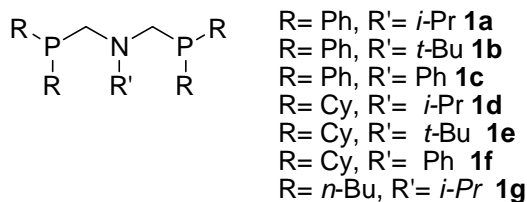
B.1.1. Chapitre 1

Procédure générale pour la synthèse de $(R_2PCH_2)_2NR'$ **1a-g**

Le paraformaldéhyde (2.47 mmol, 74 mg) est ajouté à un équivalent molaire de la phosphine secondaire R_2PH . Le mélange est chauffé à 110°C pendant une heure. L'avancement de la réaction est suivie par $RMN^{31}P\{H\}$ dans le dichlorométhane. A la conversion totale de la réaction, du toluène (5 mL) est ajouté au milieu réactionnel ainsi que l'amine primaire $R'NH_2$ (1.24 mmol). Le milieu réactionnel est alors chauffé à 60°C pendant 2h. Après séchage sur Na_2SO_4 et filtration sous N_2 , le solvant est évaporé sous vide conduisant ainsi à une huile

¹⁶ M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, J. A. Montgomery, Jr, T. Vreven, K. N. Kudin, J. C. Burant, J. M. Millam, S. S. Iyengar, J. Tomasi, V. Barone, B. Mennucci, M. Cossi, G. Scalmani, N. Rega, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, M. Klene, X. Li, J. E. Knox, H. P. Hratchian, J. B. Cross, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R. E. Stratmann, O. Yazyev, A. J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J. W. Ochterski, P. Y. Ayala, K. Morokuma, G. A. Voth, P. Salvador, J. J. Dannenberg, V. G. Zakrzewski, S. Dapprich, A. D. Daniels, M. C. Strain, O. Farkas, D. K. Malick, A. D. Rabuck, K. Raghavachari, J. B. Foresman, J. V. Ortiz, Q. Cui, A. G. Baboul, S. Clifford, J. Cioslowski, B. B. Stefanov, G. Liu, A. Liashenko, P. Piskorz, I. Komaromi, R. L. Martin, D. J. Fox, T. Keith, M. A. Al-Laham, C. Y. Peng, A. Nanayakkara, M. Challacombe, P. M. W. Gill, B. Johnson, W. Chen, M. W. Wong, C. Gonzalez, J. A. Pople, *Gaussian 03, Revision B.05*, Gaussian, Inc., Pittsburgh PA, **2003**.

incolore. Après trituration avec un mélange de méthanol et d'éther de pétrole (1/2), les composés **1a-g** sont obtenus sous forme de solides blancs.



1a : Réactifs: paraformaldéhyde (2.47 mmol, 74 mg), diphénylphosphine (2.47 mmol, 429.5µL), *iso*-propylamine (1.24 mmol, 106 µL).

Produit: M= 455.51 g mol⁻¹, masse obtenue 436 mg (1.02 mmol, 82%).

RMN³¹P (C₆D₆, 121.5 MHz): δ = -26.5 ppm.

RMN¹H (C₆D₆, 300 MHz): δ = 0.80 (d, ³J_{H-H} = 6.5 Hz, 6H, CH(CH₃)₂), 3.55 (d, ²J_{P-H} = 4.0 Hz, 4H, PCH₂), 3.78 (sept., ³J_{H-H} = 6.5 Hz, 1H, CH(CH₃)₂), 7.08 (m, 12H, *m*- et *p*-CH(PPh₂)), 7.54 (t, ³J_{P-H} = 6.5 Hz, 8H, *o*-CH(PPh₂)) ppm.

RMN¹³C (C₆D₆, 75.5 MHz): δ = 16.2 (s, CH(CH₃)₂), 50.1 (t, ³J_{P-C} = 9.0 Hz, CH(CH₃)₂), 53.2 (d, ¹J_{P-C} = 5.5 Hz, PCH₂), 128.7 (s, *m*-CH(PPh₂)), 128.9 (s, *p*-CH(PPh₂)), 132.3 (d, ²J_{P-C} = 19.0 Hz, *o*-CH(PPh₂)), 137.7 (d, ¹J_{P-C} = 14.0 Hz, C^{IV}(PPh₂)) ppm.

MS (IC positif): m/z = 457 [M+H]⁺

1b: Réactifs: paraformaldéhyde (2.47 mmol, 74 mg), diphénylphosphine (2.47 mmol, 429.5 µL), *tert*-butylamine (1.24 mmol, 131.5 µL)

Produit: M= 469.54 g mol⁻¹, masse obtenue 519 mg (1.17 mmol, 89%).

RMN³¹P (C₆D₆, 121.5 MHz): δ = -24.9ppm.

RMN¹H (C₆D₆, 300 MHz): δ = 0.90 (s, 9H, C(CH₃)₃), 3.69 (d, ²J_{P-H} = 1.5 Hz, 4H, PCH₂), 7.17 (m, 12H, *m*- et *p*-CH(PPh₂)), 7.66 (q, ³J_{P-H} = ³J_{H-H} = 6.0 Hz, 8H, *o*-CH(PPh₂)) ppm.

RMN¹³C (C₆D₆, 75.5 MHz): δ = 28.0 (s, C(CH₃)₃), 52.5 (d, ³J_{P-C} = 3.0 Hz, PCH₂), 54.2 (t, ³J_{P-C} = 2.0 Hz, C(CH₃)₃), 128.0 (s, *m*-CH(PPh₂)), 128.9 (s, *p*-CH(PPh₂)), 134.0 (t, ²J_{P-C} = 9.5 Hz, *o*-CH(PPh₂)), 139.6 (d, ¹J_{P-C} = 15.0 Hz, C^{IV}(PPh₂)) ppm.

MS (IC positif): m/z = 470 [M+H]⁺

1c: Réactifs: paraformaldéhyde (2.47 mmol, 74 mg), diphénylphosphine (2.47mmol, 429.5µL), aniline (1.24 mmol, 113 µL)

Produit: M= 489.53 g mol⁻¹, masse obtenue 498 mg (1.02 mmol, 82%).

RMN³¹P (C₆D₆, 121.5 MHz): δ = -26.9 ppm.

RMN¹H (C₆D₆, 300 MHz): δ = 4.09 (d, $^2J_{P-H}$ = 5.0 Hz, 2H, PCH₂), 6.75 (t, $^3J_{H-H}$ = 7.5 Hz, 2H, *p*-CH(NPh)), 6.89 (d, $^3J_{H-H}$ = 7.5 Hz, 2H, *o*-CH(NPh)), 7.02 (m, 12H, *m*- et *p*-CH(PPh₂)), 7.15 (t, $^3J_{H-H}$ = 7.5 Hz, 2H, *m*-CH(NPh)), 7.35 (m, 8H, *o*-CH(PPh₂)) ppm.

RMN¹³C (C₆D₆, 75.5 MHz): δ = 54.7 (d, $^1J_{P-C}$ = 7.0 Hz, PCH₂), 115.6 (t, $^4J_{P-C}$ = 3.0 Hz, *o*-CH(NPh)), 118.7 (s, *p*-CH(NPh)), 128.7 (t, $^2J_{P-C}$ = 18.0 Hz, *m*-CH(PPh₂)), 128.9 (*m*-C(NPh)), 129.3 (s, *p*-CH(PPh₂)), 133.6 (d, $^2J_{P-C}$ = 19.0 Hz, *o*-CH(PPh₂)), 138.3 (d, $^1J_{P-C}$ = 23.5 Hz, C^{IV}(PPh₂)), 148.8 (s, C^{IV}(NPh)) ppm.

MS (IC positif): m/z = 490[M+H]⁺

1d: Réactifs: paraformaldéhyde (2.47 mmol, 74 mg), dicyclohexylphosphine (2.47 mmol, 499.8 μ L), *iso*-propylamine (1.24 mmol, 106 μ L)

Produit : M = 479.70 g mol⁻¹, masse obtenue 381 mg (0.794 mmol, 64%).

RMN³¹P (C₆D₆, 121.5 MHz): δ = -14.9 ppm

RMN¹H (C₆D₆, 300 MHz): δ = 0.99 (d, $^3J_{H-H}$ = 6.7 Hz, 6H, CH(CH₃)₂), 1.05-1.24 (m, 20H, CH₂(Cy)), 1.35 (m, 4H, CH(Cy)), 1.40-1.67 (m, 20H, CH₂(Cy)), 3.89 (d, $^2J_{P-H}$ = 4.0 Hz, 4H, PCH₂), 4.09 (septuplet, $^3J_{H-H}$ = 6.5 Hz, 1H, CH(CH₃)₂) ppm.

RMN¹³C (C₆D₆, 75.5 MHz): δ = 16.8 (s, C(CH₃)₃), 27.0 (s, CH₂(Cy)), 27.7 (s, CH₂(Cy)), 30.3 (s, CH₂(Cy)), 33.2 (d, $^1J_{P-C}$ = 14.5 Hz, CH(Cy)), 47.6 (vt, $^3J_{P-C}$ = 2.5 Hz, CH(CH₃)₂), 49.5 (t, $^1J_{P-C}$ = 10.5 Hz, PCH₂) ppm.

MS (IC positif): m/z = 480 [M+H]⁺

1e: Réactifs: paraformaldéhyde (2.47 mmol, 74 mg), dicyclohexylphosphine (2.47 mmol, 499.8 μ L), *tert*-butylamine (1.24 mmol, 131.5 μ L)

Produit : M = 493.73 g mol⁻¹, masse obtenue 429 mg (0.868 mmol, 70%).

RMN³¹P (C₆D₆, 121.5 MHz): δ = -14.7 ppm

RMN¹H (C₆D₆, 300 MHz): δ = 0.82 (s, 9H, C(CH₃)₃), 1.09-1.23 (m, 20H, CH₂(Cy)), 1.34 (m, 4H, CH(Cy)), 1.40-1.70 (m, 20H, CH₂(Cy)), 3.88 (d, $^2J_{P-H}$ = 4.0 Hz, 4H, PCH₂) ppm.

RMN¹³C (C₆D₆, 75.5 MHz): δ = 14.2 (s, C(CH₃)₃), 27.0 (s, CH₂(Cy)), 27.6 (s, CH₂(Cy)), 30.4 (CH₂(Cy)), 33.3 (d, $^1J_{P-C}$ = 14.5 Hz, CH(Cy)), 47.1 (dd, $^3J_{P-C}$ = 16.0 Hz, $^1J_{P-C}$ = 12.0 Hz, PCH₂), 47.5 (t, $^1J_{P-C}$ = 10.5 Hz, C(CH₃)₃) ppm.

MS (IC positif): m/z = 494 [M+H]⁺

1f: Réactifs: paraformaldéhyde (2.47 mmol, 74 mg), dicyclohexylphosphine (2.47 mmol, 499.8 μ L), aniline (1.24 mmol, 113 μ L)

Produit : M = 513.72 g mol⁻¹, masse obtenue 433 mg (0.843 mmol, 68%).

RMN³¹P (C₆D₆, 121.5 MHz): δ = -15.0 ppm

RMN¹H (C₆D₆, 300 MHz) : δ = 1.14-1.33 (m, 20H, $\underline{\text{CH}}_2(\text{Cy})$), 1.44 (m, 4H, $\underline{\text{CH}}(\text{Cy})$), 1.50-1.83 (m, 20H, $\underline{\text{CH}}_2(\text{Cy})$), 3.93 (d, $^2J_{\text{P-H}} = 5.0$ Hz, 4H, $\text{P}\underline{\text{CH}}_2$), 6.77 (t, $^3J_{\text{H-H}} = 7.5$ Hz, 1H, $p\text{-}\underline{\text{CH}}(\text{NPh})$), 7.05 (d, $^3J_{\text{H-H}} = 7.5$ Hz, 2H, $o\text{-}\underline{\text{CH}}(\text{NPh})$), 7.24 (t, $^3J_{\text{H-H}} = 7.5$ Hz, $m\text{-}\underline{\text{CH}}(\text{NPh})$) ppm.

RMN¹³C (C₆D₆, 75.5 MHz) : δ = 26.9 (s, $\underline{\text{CH}}_2(\text{Cy})$), 27.7 (s, $\underline{\text{CH}}_2(\text{Cy})$), 30.3 (s, $\underline{\text{CH}}_2(\text{Cy})$), 33.3 (d, $^1J_{\text{P-C}} = 15.0$ Hz, $\underline{\text{CH}}(\text{Cy})$), 47.9 (dd, $^3J_{\text{P-C}} = 16.0$ Hz, $^1J_{\text{P-C}} = 12.0$ Hz, $\text{P}\underline{\text{CH}}_2$), 118.2 (s, $o\text{-}\underline{\text{CH}}(\text{NPh})$), 118.8 (s, $p\text{-}\underline{\text{CH}}(\text{NPh})$), 129.2 (s, $m\text{-}\underline{\text{CH}}(\text{NPh})$), 148.5 (s, $\underline{\text{C}}^{\text{IV}}(\text{NPh})$) ppm.

MS (IC positif): $m/z = 514$ $[\text{M}+\text{H}]^+$

1g : Réactifs : paraformaldéhyde (2.47 mmol, 74 mg), di-*n*-butylphosphine (2.47 mmol, 400.6 mg), *iso*-propylamine (1.24 mmol, 106 μL),

Produit : $M = 375.55 \text{ g mol}^{-1}$, masse obtenue 247 mg (0.657 mmol, 53%).

RMN³¹P (C₆D₆, 121.5 MHz) : $\delta = -48.4$ ppm

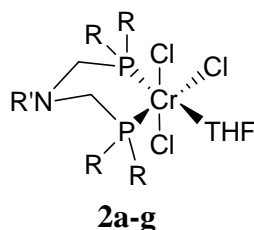
RMN¹H (C₆D₆, 300 MHz) : δ = 0.90 (t, $^3J_{\text{H-H}} = 6.5$ Hz, 12H, $\underline{\text{CH}}_3(n\text{Bu})$), 1.01 (d, $^3J_{\text{H-H}} = 6.5$ Hz, $\text{CH}(\underline{\text{CH}}_3)_2$), 1.24-1.69 (m, 24H, $\underline{\text{CH}}_2(n\text{Bu})$), 3.72 (d, $^2J_{\text{P-H}} = 5.0$ Hz, 4H, $\text{P}\underline{\text{CH}}_2$), 4.18 (sept., $^3J_{\text{H-H}} = 6.5$ Hz, 1H, $\underline{\text{CH}}(\text{CH}_3)_2$) ppm.

RMN¹³C (C₆D₆, 75.5 MHz) : δ = 13.9 (d, $^4J_{\text{P-C}} = 8.0$ Hz, $\text{P}(\text{CH}_2)_3\underline{\text{CH}}_3$), 15.4 (s, $\text{CH}(\underline{\text{CH}}_3)_2$), 17.8 (d, $^2J_{\text{P-C}} = 8.0$ Hz, $\text{P}(\text{CH}_2)_2\underline{\text{CH}}_2\text{CH}_3$), 25.9 (d, $^2J_{\text{P-C}} = 8.0$ Hz, $\text{PCH}_2\underline{\text{CH}}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$), 33.4 (d, $^1J_{\text{P-C}} = 15.0$ Hz, $\text{P}\underline{\text{CH}}_2(\text{CH}_2)_2\text{CH}_3$), 47.6 (vt, $^3J_{\text{P-C}} = 2.5$ Hz, $\underline{\text{CH}}(\text{CH}_3)_2$), 49.9 (dd, $^3J_{\text{P-C}} = 16.0$ Hz, $^1J_{\text{P-C}} = 12.0$ Hz, $\text{P}\underline{\text{CH}}_2\text{N}$) ppm.

MS (IC positif): $m/z = 376$ $[\text{M}+\text{H}]^+$

Procédure générale pour la synthèse de 2a-g

A une solution de $[\text{CrCl}_3(\text{THF})_3]$ (0.601 mmol, 225 mg) dans le THF (5mL), un équivalent molaire du ligand **1** est ajouté. Un changement de couleur immédiat de violet à bleu foncé est observé. Le milieu réactionnel est agité à température ambiante pendant 2h. Après évaporation des solvants sous vide, le solide bleu foncé résiduel est lavé avec de l'éther de pétrole (2 x 5mL) et séché ensuite sous vide.



R = Ph, R' = *i*-Pr **2a**
 R = Ph, R' = *t*-Bu **2b**
 R = Ph, R' = Ph **2c**
 R = Cy, R' = *i*-Pr **2d**
 R = Cy, R' = *t*-Bu **2e**
 R = Cy, R' = Ph **2f**
 R = *n*-Bu, R' = *i*-Pr **2g**

2a : Réactifs : $[\text{CrCl}_3(\text{THF})_3]$ (0.601 mmol, 225 mg) , ligand **1a** (0.601 mmol, 274 mg)

Produit : $M = 685.5 \text{ g mol}^{-1}$, masse obtenue 391 mg (0.570 mmol, 95%).

Analyse élémentaire pour $[\text{C}_{33}\text{H}_{39}\text{Cl}_3\text{CrNOP}_2]$ (685.5 g mol^{-1}): calculé (%): C 57.78 ; H 5.73 ; N 2.04 ; trouvé (%) : C 57.98 ; H 5.21 ; N 1.95.

2b : Réactifs : $[\text{CrCl}_3(\text{THF})_3]$ (0.601 mmol, 225 mg) , ligand **1b** (0.601 mmol, 282 mg)

Produit : $M = 699.35 \text{ g mol}^{-1}$, masse obtenue 407.7 mg (0.583 mmol, 97%).

Analyse élémentaire pour $[\text{C}_{34}\text{H}_{41}\text{Cl}_3\text{CrNOP}_2]$ (700.0 g mol^{-1}): calculé (%): C 58.34 H 5.90 N 2.00 ; trouvé : C 57.91 H 5.49 N 2.03

2c : Réactifs : $[\text{CrCl}_3(\text{THF})_3]$ (0.601 mmol, 225 mg,) , ligand **1c** (0.601 mmol, 294 mg)

Produit : $M = 719.35 \text{ g mol}^{-1}$, masse obtenue 402 mg (0.559 mmol, 93%).

Analyse élémentaire pour $[\text{C}_{36}\text{H}_{37}\text{Cl}_3\text{CrNOP}_2]$ (720.0 g mol^{-1}): calculé (%): C 60.05 H 5.18 N 1.95 ; trouvé : C 59.89 H 5.02 N 2.05

2d : Réactifs : $[\text{CrCl}_3(\text{THF})_3]$ (0.601mmol, 225mg) , ligand **1d** (0.601 mmol, 288.3 mg)

Produit : $M = 709.35 \text{ g mol}^{-1}$, masse obtenue 423 mg (0.594 mmol, 99%).

Analyse élémentaire pour $[\text{C}_{33}\text{H}_{63}\text{Cl}_3\text{CrNOP}_2]$ ($709.35 \text{ g mol}^{-1}$): calculé (%): C 55.81 H 8.94 N 1.97 ; trouvé : C 55.73 H 8.90 N 1.89. Une structure RX des monocristaux obtenus par évaporation lente d'une solution saturée de THF en complexe **2d** a été obtenue.

2e : Réactifs : $[\text{CrCl}_3(\text{THF})_3]$ (0.601 mmol, 225 mg) , ligand **1e** (0.601 mmol, 297 mg)

Produit : $M = 723.35 \text{ g mol}^{-1}$, masse obtenue 396mg (0.547 mmol, 91%).

Analyse élémentaire pour $[\text{C}_{34}\text{H}_{65}\text{Cl}_3\text{CrNOP}_2]$ ($723.35 \text{ g mol}^{-1}$): calculé (%): C 56.34 H 9.05 N 1.93 ; trouvé : C 56.09 H 8.93 N 1.87

2f : Réactifs : $[\text{CrCl}_3(\text{THF})_3]$ (0.601 mmol, 225 mg) , ligand **1f** (0.601 mmol, 308.7 mg)

Produit : $M = 743.35 \text{ g mol}^{-1}$, masse obtenue 424 mg (0.589 mmol, 98%).

Analyse élémentaire pour $[\text{C}_{36}\text{H}_{61}\text{Cl}_3\text{CrNOP}_2]$ ($743.35 \text{ g mol}^{-1}$): calculé (%): C 58.10 H 8.26 N 1.88 ; trouvé : C 57.98 H 8.12 N 1.75

2g : Réactifs : $[\text{CrCl}_3(\text{THF})_3]$ (0.601 mmol, 225 mg) , ligand **1g** (0.601 mmol, 226 mg)

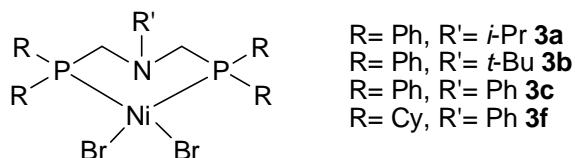
Produit : $M = 605.35 \text{ g mol}^{-1}$, masse obtenue 309 mg (0.559 mmol, 93%).

Analyse élémentaire pour $[\text{C}_{25}\text{H}_{55}\text{Cl}_3\text{CrNOP}_2]$ ($605.35 \text{ g mol}^{-1}$): calculé (%): C 49.55 H 9.15 N 2.31 ; trouvé : C 49.28 H 9.07 N 2.22

Procédure générale pour la synthèse de **3a-c** et **3f**

A une solution de $[\text{NiBr}_2(\text{DME})]$ (0.601mmol, 225mg) dans le THF (5mL), un équivalent molaire du ligand **1** est ajouté. Un changement de couleur immédiat de marron-rose à rouge foncé est observé. Le milieu réactionnel est agité à température ambiante pendant 2h. Après

évaporation des solvants sous vide, le solide rouge résiduel est lavé avec de l'éther de pétrole (2 x 5mL) et séché ensuite sous vide. Une structure RX des monocristaux obtenus par diffusion d'hexane dans une solution du complexe dans le dichlorométhane a été obtenue pour chaque complexe.



3a : Réactifs: $[\text{NiBr}_2(\text{DME})]$ (0.601 mmol, 225 mg), ligand **1a** (0.601 mmol, 274 mg)

Produit: $M = 674.01 \text{ g mol}^{-1}$, masse obtenue 340 mg (0.504 mmol, 84%).

Analyse élémentaire pour $[\text{C}_{29}\text{H}_{31}\text{Br}_2\text{NNiP}_2]$ ($674.01 \text{ g mol}^{-1}$): calculé (%): C 51.98 ; H 4.64 ; N 2.08 ; trouvé : C 51.88 ; H 4.57 ; N 2.10.

3b : Réactifs: $[\text{NiBr}_2(\text{DME})]$ (0.601 mmol, 225 mg), ligand **1b** (0.601 mmol, 282 mg)

Produit: $M = 688.04 \text{ g mol}^{-1}$, masse obtenue 364 mg (0.529 mmol, 88%).

Analyse élémentaire pour $[\text{C}_{30}\text{H}_{33}\text{Br}_2\text{NNiP}_2]$ ($688.04 \text{ g mol}^{-1}$): calculé (%): C 52.37 ; H 4.83 ; N 2.04 ; trouvé : C 52.31 ; H 4.79 ; N 1.99.

3c : Réactifs : $[\text{NiBr}_2(\text{DME})]$ (0.601 mmol, 225 mg), ligand **1c** (0.601 mmol, 294 mg)

Produit: $M = 708.03 \text{ g mol}^{-1}$, masse obtenue 344.7 mg (0.487 mmol, 81%).

Analyse élémentaire pour $[\text{C}_{32}\text{H}_{29}\text{Br}_2\text{NNiP}_2]$ ($708.03 \text{ g mol}^{-1}$): calculé (%): C 54.28 ; H 4.13 ; N 1.98 ; trouvé : C 54.10 ; H 3.95 ; N 2.01.

3f : Réactifs : $[\text{NiBr}_2(\text{DME})]$ (0.601 mmol, 225 mg), ligand **1f** (0.601 mmol, 308.7 mg)

Produit: $M = 732.22 \text{ g mol}^{-1}$, masse obtenue 409.2 mg (0.558 mmol, 93%).

Analyse élémentaire pour $[\text{C}_{32}\text{H}_{53}\text{Br}_2\text{NNiP}_2]$ ($732.22 \text{ g mol}^{-1}$): calculé (%): C 54.28 ; H 4.13 ; N 1.98 ; trouvé : C 54.25 ; H 3.95 ; N 2.01.

Procédure générale pour l'oligomérisation.

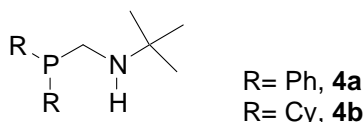
Toutes les réactions catalytiques ont été menées dans un autoclave en acier inoxydable de 300 mL, équipé d'une entrée pour l'éthylène, d'une autre pour injecter les réactifs et les solvants et d'un manomètre. Les réactions ont été menées en introduisant dans le réacteur, préalablement purgé sous N_2 , une suspension du complexe (32 μmol) dans le toluène (80 mL) pour les complexes du chrome et une solution du complexe (8 μmol) dans le toluène (20 mL) pour les complexes du nickel. Après injection du MAO (10% en masse dans le toluène), le réacteur est immédiatement mis sous la pression désirée et sous flux continu d'éthylène. La

réaction est arrêtée en stoppant le flux d'éthylène et le réacteur est refroidi dans un bain acétone/carboglance à -78°C . Après retour à la pression atmosphérique, la réaction est arrêtée par ajout de méthanol (5 mL). Le *n*-heptane (référence interne) est alors ajouté et le mélange est analysé par GC quantitative (Chromatographie gazeuse PERICHROM 2100 équipé d'une colonne HP PONA (50 m \times 0.2 mm \times 0.5 μm)), préalablement calibrés avec les produits commerciaux.

B.1.2. Chapitre 2

Procédure générale pour R_2PCH_2NHtBu 4a-b :

La *tert*-butylamine (1.5 équiv.) est ajoutée à une solution de (hydroxyméthyl)phosphine¹⁷ (1 équiv.) dans le dichlorométhane (5 mL). Le milieu réactionnel est agité à température ambiante pendant 1h30. Une fois la réaction terminée, la solution est séchée sur Na_2SO_4 et filtrée sous N_2 . L'évaporation du solvant sous vide conduit au produit **4a-b** sous forme d'une huile incolore.



4a: Réactifs : *tert*-butylamine (3.47 mmol, 0.365 mL), (hydroxyméthyl)diphénylphosphine (2.31 mmol, 500 mg)

Produit : $M = 271 \text{ g mol}^{-1}$, masse obtenue 613.5 mg (2.26 mmol, 98%).

RMN³¹P (C_6D_6 , 121.5 MHz): $\delta = -16.7 \text{ ppm}$

RMN¹H (C_6D_6 , 300 MHz): $\delta = 0.91 \text{ (s, 9H, C(CH}_3)_3)$, $3.22 \text{ (d, } ^2J_{\text{P-H}} = 3.0 \text{ Hz, 2H, PCH}_2)$, $7.08 \text{ (m, 6H, } m\text{- et } p\text{-CH(PPh}_2))$, $7.58 \text{ (td, } ^3J_{\text{H-H}} = 8.0 \text{ Hz, } ^3J_{\text{P-H}} = 1.5 \text{ Hz, 4H, } o\text{-CH(PPh}_2))$, (le signal de NH n'est pas visible) ppm.

RMN¹³C (C_6D_6 , 75.5 MHz): $\delta = 28.6 \text{ (s, C(CH}_3)_3)$, $43.2 \text{ (d, } ^1J_{\text{P-C}} = 5.0 \text{ Hz, PCH}_2)$, $51.0 \text{ (d, } ^3J_{\text{P-C}} = 10.5 \text{ Hz, C(CH}_3)_3)$, $128.2 \text{ (s, } p\text{-CH(PPh}_2))$, $128.6 \text{ (s, } m\text{-CH(PPh}_2))$, $133.3 \text{ (d, } ^2J_{\text{P-C}} = 18.0 \text{ Hz, } o\text{-CH(PPh}_2))$, $138.8 \text{ (d, } ^1J_{\text{P-C}} = 14.5 \text{ Hz, C}^{\text{IV}}(\text{PPh}_2))$ ppm.

MS IC (positif) m/z: 272 $[\text{MH}]^+$, 186 $[(\text{M-CH}_2\text{NHtBu}) \text{H}]^+$.

Analyse élémentaire pour $[\text{C}_{17}\text{H}_{22}\text{NP}]$ (271 g mol^{-1}): calculé (%) : C, 75.25; H, 8.17; N 5.161 ; trouvé (%) : C, 75.39, H, 7.98, N, 5.41

¹⁷ a) H. Hellmann, H. Birkner, J. Bader, O. Schumacher *Liebigs Ann. Chem.* **1962**, 659, 49 b) L. Maier *Helv. Chim. Acta* **1965**, 48, 1034 c) O. Kuhl, S. Blaurock, J. Sieler, E. Hey-Hawkins *Polyhedron*, **2001**, 20, 2171

4b: Réactifs : *tert*-butylamine (3.28 mmol, 0.345 mL), (hydroxyméthyl)dicyclohexylphosphine (2.31 mmol, 500 mg)

Produit : $M = 283 \text{ g mol}^{-1}$, masse obtenue 596 mg (2.10 mmol, 96%).

RMN³¹P (C_6D_6 , 121.5 MHz) : $\delta = -4.91 \text{ ppm}$.

RMN¹H (C_6D_6 , 300 MHz) : $\delta = 0.99 \text{ (s, 9H, C(CH}_3)_3)$, 1.17-1.36 (m, 10H, $\text{CH}_2(\text{Cy})$), 1.63 (m, 2H, $\text{CH}(\text{Cy})$), 1.70-1.91 (m, 10H, $\text{CH}_2(\text{Cy})$), 2.77 (d, $^2J_{\text{P-H}} = 2.0 \text{ Hz}$, 2H, PCH_2), (le signal de NH n'est pas visible) ppm.

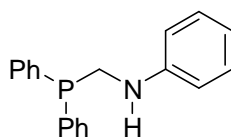
RMN¹³C (C_6D_6 , 75.5 MHz) : $\delta = 27.0 \text{ (s, } \text{CH}_2(\text{Cy}))$, 27.7 (t, $J_{\text{P-C}} = 3.5 \text{ Hz}$, $\text{CH}_2(\text{Cy})$), 27.8 (s, $\text{CH}_2(\text{Cy})$), 28.8 (s, $\text{C(CH}_3)_3$), 30.9 (d, $J_{\text{P-C}} = 9.0 \text{ Hz}$, $\text{CH}_2(\text{Cy})$), 33.2 (d, $^1J_{\text{P-C}} = 14.5 \text{ Hz}$, $\text{CH}(\text{Cy})$), 36.7 (d, $^1J_{\text{P-C}} = 11.0 \text{ Hz}$, PCH_2), 51.0 (d, $^3J_{\text{P-H}} = 10.5 \text{ Hz}$, $\text{C(CH}_3)_3$) ppm.

MS IC (positif) m/z: 284 $[\text{MH}]^+$, 198 $[(\text{M}-\text{CH}_2\text{NH}t\text{Bu}) \text{H}]^+$.

Analyse élémentaire pour $[\text{C}_{17}\text{H}_{34}\text{NP}]$ (283.4 g mol^{-1}) calculé : C, 72.04; H, 12.09; N 4.94 ; trouvé: C, 71.77, H, 12.23, N, 5.12

Procédure pour $\text{Ph}_2\text{PCH}_2\text{NHPH}$ 4c:

L'aniline (2.31 mmol, 0.210 mL) est ajoutée à une solution d' (hydroxyméthyl)diphénylphosphine (2.31 mmol, 500 mg) dans le dichlorométhane (5 mL) préalablement refroidi à -78°C avec un bain acétone/carboglace. Le milieu réactionnel est alors placé sous vide dynamique et amené à température ambiante. Le dichlorométhane s'évapore et il se forme une huile incolore qui est maintenu sous vide dynamique pendant la nuit. Le dichlorométhane (5 mL) est ensuite ajouté, la solution est séchée sur Na_2SO_4 et filtrée sous N_2 . L'évaporation du solvant conduit à **4c** sous forme d'huile incolore (626 mg, 93%).



4c

RMN³¹P (C_6D_6 , 121.5 MHz) : $\delta = -19.4 \text{ ppm}$.

RMN¹H (C_6D_6 , 300 MHz) : $\delta = 3.11 \text{ (bs, 1H, NH)}$, 3.36 (d, $^2J_{\text{P-H}} = 4.0 \text{ Hz}$, 2H, PCH_2), 6.16 (d, $^2J_{\text{P-H}} = 8.0 \text{ Hz}$, 2H, *o*- $\text{CH}(\text{NHPH})$), 6.49 (t, $^3J_{\text{H-H}} = 8.0 \text{ Hz}$, 1H, *p*- $\text{CH}(\text{NHPH})$), 6.84 (m, 8H, *m*- $\text{CH}(\text{NHPH})$, *p*- et *m*- $\text{CH}(\text{PPh}_2)$), 7.14 (m, 4H, *o*- $\text{CH}(\text{PPh}_2)$) ppm.

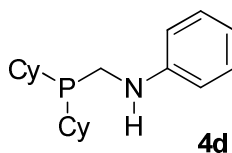
RMN¹³C (C_6D_6 , 75.5 MHz) : $\delta = 44.1 \text{ (d, } ^1J_{\text{P-C}} = 11.0 \text{ Hz, PCH}_2)$, 113.5 (s, *o*- $\text{CH}(\text{NHPH})$), 118.1 (s, *p*- $\text{CH}(\text{NHPH})$), 128.8 (d, $^4J_{\text{P-C}} = 6.5 \text{ Hz}$, *p*- $\text{CH}(\text{PPh}_2)$), 128.9 (d, $^3J_{\text{P-C}} = 7.5 \text{ Hz}$, *m*- $\text{CH}(\text{PPh}_2)$), 129.5 (s, *m*- $\text{CH}(\text{NHPH})$), 133.2 (d, $^2J_{\text{P-C}} = 18.0 \text{ Hz}$, *o*- $\text{CH}(\text{PPh}_2)$), 137.4 (d, $^1J_{\text{P-C}} = 14.0 \text{ Hz}$, $\text{C}^{\text{IV}}(\text{PPh}_2)$), 148.6 (d, $^3J_{\text{P-C}} = 6.0 \text{ Hz}$, $\text{C}^{\text{IV}}(\text{NHPH})$) ppm.

MS IC (positif) m/z: 292 $[\text{MH}]^+$, 186 $[(\text{M}-\text{CH}_2\text{NHPH})\text{H}]^+$.

Analyse élémentaire pour $[\text{C}_{19}\text{H}_{18}\text{NP}]$ (291 g mol^{-1}): calculé : C, 78.33; H, 6.23; N 4.81 ;
trouvé : C, 78.56, H, 6.07, N, 4.68

Procédure pour $\text{Cy}_2\text{PCH}_2\text{NHPH}$ **4d**

La procédure est identique à la précédente, si ce n'est qu'aucun solvant n'est employé. L'aniline (2.19 mmol, 0.210 mL) est ajoutée à l'hydroxyméthylcyclohexylphosphine (2.19 mmol, 500 mg) refroidi à -78°C (sans solvant). **4d** (631 mg, 95%) est isolé sous forme d'une huile incolore.



RMN^{31}P (CDCl_3 , 121.5 MHz): $\delta = -1.92$ ppm

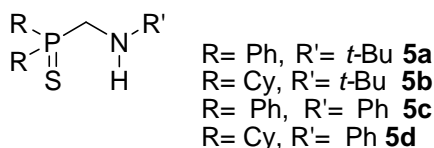
RMN^1H (CDCl_3 , 300 MHz): $\delta = 1.27$ (m, 10H, $\text{CH}_2(\text{Cy})$), 1.68 (m, 4H, CH_2 et $\text{CH}(\text{Cy})$), 1.77 (m, 8H, $\text{CH}_2(\text{Cy})$), 3.19 (d, $^2J_{\text{P-H}} = 5.0$ Hz, 2H, PCH_2), 3.68 (bs, 1H, NH), 6.63 (d, $^3J_{\text{H-H}} = 7.5$ Hz, 2H, $m\text{-CH}(\text{NHPH})$), 6.69 (t, $^3J_{\text{H-H}} = 7.5$ Hz, 1H, $p\text{-CH}(\text{NHPH})$), 7.18 (t, $^3J_{\text{H-H}} = 7.5$ Hz, 2H, $o\text{-CH}(\text{NHPH})$) ppm.

RMN^{13}C (CDCl_3 , 75.5 MHz): $\delta = 26.4$ (s, $\text{CH}_2(\text{Cy})$), 27.0 (d, $J_{\text{P-C}} = 2.5$ Hz, $\text{CH}_2(\text{Cy})$), 27.2 (d, $J_{\text{P-C}} = 7.0$ Hz, $\text{CH}_2(\text{Cy})$), 29.0 (d, $J_{\text{P-C}} = 7.0$ Hz, $\text{CH}_2(\text{Cy})$), 30.2 (d, $^1J_{\text{P-C}} = 14.5$ Hz, $\text{CH}_2(\text{Cy})$), 32.6 (d, $^1J_{\text{P-C}} = 11.0$ Hz, $\text{CH}(\text{Cy})$), 38.1 (d, $^1J_{\text{P-C}} = 13.0$ Hz, PCH_2), 112.6 (s, $o\text{-CH}(\text{NHPH})$), 117.2 (s, $p\text{-CH}(\text{NHPH})$), 129.1 (s, $m\text{-CH}(\text{NHPH})$), 148.9 (d, $^3J_{\text{P-C}} = 9.5$ Hz, $\text{C}^{\text{IV}}(\text{NHPH})$) ppm.

MS IC (positif) m/z: 304 $[\text{MH}]^+$

Analyse élémentaire pour $[\text{C}_{19}\text{H}_{30}\text{NP}]$ (303.4 g mol^{-1}): calculé : C, 75.33; H, 9.72; N 4.81;
trouvé : C, 75.21, H, 9.97, N, 4.62

Procédure général pour $R_2\text{P}(\text{S})\text{CH}_2\text{NHR}'$ **5a-d**: S_8 (1/8 équiv.) est ajoutée à une solution d'amino-phosphine (1 équiv.) dans le toluène (5 mL). La solution est agitée à température ambiante pendant 30 minutes. Après conversion totale de la réaction, le solvant est évaporé sous vide. Le solide ainsi obtenu est purifié par chromatographie sur colonne de gel de silice (éluant : CH_2Cl_2). **5a-d** sont obtenus sous forme de solides blancs.



5a: Réactifs : 1/8 de S₈ (1.84 mmol, 58.9 mg), **4a** (1.84 mmol, 500 mg)

Produit : M= 303 g mol⁻¹, masse obtenue 541.1 mg (1.78 mmol, 97%).

RMN³¹P (CDCl₃, 121.5 MHz): δ = +41.2 ppm

RMN¹H (CDCl₃, 300 MHz): δ = 1.09 (s, 9H, C(CH₃)₃), 3.49 (d, ²J_{P-H} = 8.5 Hz, 2H, PCH₂), 7.47 (m, 6H, *m*- et *p*-CH(PPh₂)), 7.88 (dd, ³J_{H-H} = 8.0 Hz, ³J_{P-H} = 6.5 Hz, 4H, *o*-CH(PPh₂)), (le signal de NH n'est pas visible) ppm.

RMN¹³C (CDCl₃, 75.5 MHz) : δ = 28.6 (s, C(CH₃)₃), 45.6 (d, ¹J_{P-C} = 68.5 Hz, PCH₂), 51.2 (d, ³J_{P-C} = 14.5 Hz, C(CH₃)₃), 128.4 (d, ³J_{P-C} = 12.0 Hz, *m*-CH(PPh₂)), 131.5 (d, ²J_{P-C} = 10.0 Hz, *o*-CH(PPh₂)), 131.6 (s, *p*-CH(PPh₂)), 132.0 (d, ¹J_{P-C} = 73.5 Hz, C^{IV}(PPh₂)) ppm.

MS IC.(positif) m/z: 304 [MH]⁺, 218 [M-(CH₂NH*t*Bu)H]⁺.

Analyse élémentaire pour [C₁₇H₂₂NPS] (303.4 g mol⁻¹) calculé : C, 67.30; H, 7.31; N 4.62; trouvé : C, 67.61, H, 7.12, N, 4.90

5b: Réactifs : 1/8 de S₈ (1.58 mmol, 50.8 mg), **4b** (1.58 mmol, 500 mg)

Produit : M= 315 g mol⁻¹, masse obtenue 482 mg (1.53 mmol, 97%).

RMN³¹P (C₆D₆, 121.5 MHz): δ = +36.7 ppm.

RMN¹H (C₆D₆, 300 MHz): δ = 0.89 (bs, 1H, NH), 0.94 (s, 9H, C(CH₃)₃), 1.00 (m, 6H, CH₂(Cy)), 1.46-1.62 (m, 12H, CH₂(Cy)), 1.78 (m, 4H, CH₂ et CH(Cy)), 1.98 (m, 2H, CH₂(Cy)), 2.77 (d, ²J_{P-H} = 8.0 Hz, 2H, PCH₂) ppm.

RMN¹³C (C₆D₆, 75.5 MHz): δ = 26.0 (d, J_{P-C} = 1.5 Hz, CH₂(Cy)), 26.2 (d, J_{P-C} = 3.0 Hz, CH₂(Cy)), 26.6 (d, J_{P-C} = 3.0 Hz, CH₂(Cy)), 26.7 (s, CH₂(Cy)), 26.8 (s, CH₂(Cy)), 28.4 (s, C(CH₃)₃), 36.8 (d, ¹J_{P-C} = 48.0 Hz, CH(Cy)), 38.8 (d, ¹J_{P-C} = 56.5 Hz, PCH₂), 50.7 (d, ³J_{P-C} = 12.5 Hz, C(CH₃)₃) ppm.

MS IC (positif) m/z: 316 [MH]⁺, 230 [(M-CH₂NH*t*Bu)H]⁺.

Analyse élémentaire pour [C₁₇H₃₄NPS] (315.5 g mol⁻¹) : calculé : C, 64.72; H, 10.86; N 4.44; trouvé : C, 64.58, H, 11.04, N, 4.28

5c: Réactifs : 1/8 de S₈ (1.55 mmol, 49.6 mg), **4c** (1.55 mmol, 500 mg)

Produit : M= 323 g mol⁻¹, masse obtenue 401 mg (1.24 mmol, 80%).

RMN³¹P (CDCl₃, 121.5 MHz): δ = +58 ppm

RMN¹H (CDCl₃, 300 MHz): δ = 4.03 (d, ²J_{P-H} = 7.5 Hz, 2H, PCH₂), 4.63 (bs, 1H, NH), 6.72 (d, ³J_{H-H} = 7.5 Hz, 2H, *o*-CH(NHPh)), 6.81 (t, ³J_{H-H} = 7.5 Hz, 1H, *p*-CH(NHPh)), 7.21 (t, ³J_{H-H} = 7.5 Hz, 2H, *m*-CH(NHPh)), 7.41-7.60 (m, 6H, *m*- et *p*-CH(PPh₂)), 7.89 (dd, ³J_{P-H} = 13.0 Hz, ³J_{H-H} = 7.5 Hz, 4H, *o*-CH(PPh₂)) ppm.

RMN¹³C (CDCl₃, 75.5 MHz) : δ = 45.9 (d, $^1J_{P-C}$ = 63.0 Hz, $P\text{CH}_2$), 113.8 (s, $o\text{-CH(NHPh)}$), 118.8 (s, $p\text{-CH(NHPh)}$), 128.8 (d, $^3J_{P-C}$ = 12.0 Hz, $m\text{-CH(PPh}_2\text{)}$), 129.2 (s, $m\text{-CH(NHPh)}$), 131.1 (d, $^1J_{P-C}$ = 81.0 Hz, $C^{IV}(PPh_2)$), 131.3 (d, $^2J_{P-C}$ = 10.0 Hz, $o\text{-CH(PPh}_2\text{)}$), 132.0 (d, $^4J_{P-C}$ = 3 Hz, $p\text{-CH(PPh}_2\text{)}$), 147.3 (d, $^3J_{P-C}$ = 11.5 Hz, $C^{IV}(NHPh)$) ppm.

MS IC (positif) m/z: 324 $[MH]^+$, 218 $[(M-CH_2NHPh)H]^+$.

Analyse élémentaire pour [C₁₉H₁₈NPS] (323.4 g mol⁻¹) : calculé : C, 70.57; H, 5.61; N 4.33 ;
trouvé : C, 70.79, H, 5.37, N, 4.52

5d: Réactifs : 1/8 de S₈ (1.49 mmol, 47.8 mg), **4d** (1.49 mmol, 500 mg)

Produit : M = 335 g mol⁻¹, masse obtenue 440 mg (1.31 mmol, 88%).

RMN³¹P (CDCl₃, 121.5 MHz): δ = +59.6 ppm

RMN¹H (CDCl₃, 300 MHz): δ = 1.25 (m, 6H, $CH_2(Cy)$), 1.44 (m, 4H, $CH_2(Cy)$), 1.73 (m, 2H, $CH_2(Cy)$), 1.91 (m, 6H, CH et $CH_2(Cy)$), 1.99 (m, 4H, $CH_2(Cy)$), 3.31 (d, $^2J_{P-H}$ = 7.0 Hz, 2H, PCH_2), 6.68 (d, $^3J_{H-H}$ = 7.5 Hz, 2H, $o\text{-CH(NHPh)}$), 6.80 (t, $^3J_{H-H}$ = 7.5 Hz, 1H, $p\text{-CH(NHPh)}$), 7.22 (t, $^3J_{H-H}$ = 7.5 Hz, 2H, $m\text{-CH(NHPh)}$), (le signal de NH n'est pas visible) ppm.

RMN¹³C (CDCl₃, 75.5 MHz) : δ = 25.6 (s, $CH_2(Cy)$), 26.1 (d, J_{P-C} = 3.5 Hz, $CH_2(Cy)$), 26.3 (d, J_{P-C} = 4.5 Hz, $CH_2(Cy)$), 26.5 (d, J_{P-C} = 4.0 Hz, $CH_2(Cy)$), 36.9 (d, $^2J_{P-C}$ = 48.0 Hz, $CH(Cy)$), 37.6 (d, $^1J_{P-C}$ = 51.0 Hz, PCH_2), 113.5 (s, $o\text{-CH(PPh}_2\text{)}$), 118.3 (s, $p\text{-CH(PPh}_2\text{)}$), 129.2 (s, $m\text{-CH(PPh}_2\text{)}$), 147.8 (d, $^3J_{P-C}$ = 11.0 Hz, $C^{IV}(PPh_2)$) ppm.

MS IC (positif) m/z: 336 $[MH]^+$, 230 $[(M-CH_2NHPh)H]^+$.

Analyse élémentaire pour [C₁₉H₃₀NPS] (335.5 g mol⁻¹) : calculé : C, 68.26; H, 9.01; N 4.18;
trouvé : C, 68.26, H, 8.75, N, 4.39.

Procédure générale pour la lithiation/piégeage électrophile :

Le méthyllithium (1.6M dans l'éther diéthylique, 1 mmol) est ajouté à une solution de la phosphine-amine (**4a-d**) ou thiophosphorane-amine (**5a-c**) dans le toluène (3 mL) préalablement refroidie à -78°C avec un bain acétone/carboglace. Le milieu réactionnel devient jaune pâle avec la remontée à la température ambiante. La composition de la réaction est vérifiée en RMN du phosphore. Puis, l'iodométhane (1 mmol) est ajoutée à froid (-78°C). La solution devient incolore. Les sels de lithium (LiCl) sont ensuite éliminés par filtration sous N₂ et le toluène est évaporé sous vide, ce qui conduit aux dérivés méthylphosphines **7a-b**

ou méthyl-thiophosphorane **6a-b** sous forme d'huile incolore ou de solides blancs respectivement.

6a $Ph_2P(S)CH_3$:

MeLi (1 mmol, 0.625 mL), **5a** (1 mmol, 315 mg) ou **5c** (1 mmol, 323 mg) donnent avec l'iodométhane (MeI) (1 mmol, 0.062 mL) le méthyldiphénylthiophosphine **6a** avec des rendements de 90% (209 mg) et 88% (204 mg) respectivement.

RMN³¹P (C₆D₆, 121.5 MHz) : $\delta = +35.5$ ppm.

RMN¹H (C₆D₆, 300 MHz) : $\delta = 2.27$ (d, $^2J_{P-H} = 13.0$ Hz, 3H, $\underline{CH_3}$), 7.47 (m, 6H, *m*- et *p*- $\underline{CH(PPh_2)}$), 7.81 (dd, $^3J_{P-H} = 13.5$ Hz, $^3J_{H-H} = 7.5$ Hz, 4H, *o*- $\underline{CH(PPh_2)}$) ppm.

RMN¹³C (C₆D₆, 75.5 MHz) : $\delta = 21.7$ (d, $^1J_{P-C} = 60.0$ Hz, $\underline{CH_3}$), 128.6 (d, $^2J_{P-C} = 12.0$ Hz, *m*- $\underline{CH(PPh_2)}$), 130.7 (d, $^2J_{P-C} = 10.5$ Hz, *o*- $\underline{CH(PPh_2)}$), 131.4 (d, $^4J_{P-C} = 3.0$ Hz, *p*- $\underline{CH(PPh_2)}$), 133.9 (d, $^1J_{P-C} = 82.5$ Hz, $\underline{C^{IV}(PPh_2)}$) ppm.

MS IC (positif) m/z : 233 [MH]⁺.

6b $Cy_2P(S)CH_3$:

MeLi (1 mmol, 0.625 mL), **5b** (1 mmol, 315 mg) ou **5d** (1 mmol, 335 mg) mènent après piégeage électrophile avec MeI (1 mmol, 0.062 mL) au méthyldicyclohexylphosphine **6b** avec des rendements de 84% (205 mg) et 87% (213 mg) respectivement.

RMN³¹P (C₆D₆, 121.5 MHz) : $\delta = +54.7$ ppm.

RMN¹H (C₆D₆, 300 MHz) : $\delta = 0.99$ (m, 2H, $\underline{CH_2(Cy)}$), 1.06 (d, $^2J_{P-H} = 11.5$ Hz, 3H, $\underline{CH_3}$), 1.19-2.02 (m, 20H, \underline{CH} and $\underline{CH_2(Cy)}$) ppm.

RMN¹³C (C₆D₆, 75.5 MHz) : $\delta = 12.9$ (d, $^1J_{P-C} = 49.5$ Hz, $\underline{CH_3}$), 25.5-30.0 ($\underline{CH_2(Cy)}$), 37.5 (d, $^1J_{P-C} = 50.5$ Hz, $\underline{CH(Cy)}$) ppm.

MS IC (positif) m/z : 245 [MH]⁺.

7a Ph_2PCH_3 :

MeLi (1 mmol, 0.625 mL), **4a** (1 mmol, 271 mg) ou **4c** (1 mmol, 291 mg) donnent après piégeage électrophile avec MeI (1 mmol, 0.062 mL) le méthyldiphénylphosphine **7a** avec des rendements de 89% (178 mg) et 95% (190 mg) respectivement.

RMN³¹P (C₆D₆, 121.5 MHz) : $\delta = -27.6$ ppm.

RMN¹H (C₆D₆, 300 MHz) : $\delta = 1.39$ (d, $^2J_{P-H} = 3.0$ Hz, 3H, $\underline{CH_3}$), 7.03 (m, 6H, *m*- et *p*- $\underline{CH(PPh_2)}$), 7.58 (td, $^3J_{H-H} = 7.5$ Hz, $^3J_{P-H} = 1.5$ Hz, 4H, *o*- $\underline{CH(PPh_2)}$) ppm.

RMN¹³C (C₆D₆, 75.5 MHz): δ = 20.7 (d, $^1J_{P-C}$ = 20.0 Hz, \underline{CH}_3), 127.8 (s, $p\text{-}\underline{CH}(\text{PPh}_2)$), 128.1 (d, $^2J_{P-C}$ = 8.0 Hz, $m\text{-}\underline{CH}(\text{PPh}_2)$), 131.6 (d, $^2J_{P-C}$ = 18.0 Hz, $o\text{-}\underline{CH}(\text{PPh}_2)$), 138.9 (d, $^1J_{P-C}$ = 15.0 Hz, $\underline{C}^{IV}(\text{PPh}_2)$) ppm.

MS IC (positif) m/z: 201 [MH]⁺.

7b Cy₂PCH₃:

MeLi (1 mmol, 0.625 mL) et **4b** (1 mmol, 283 mg) donnent après piégeage avec MeI (1 mmol, 0.062 mL) le méthyldicyclohexylphosphine **7b** avec 92% (195 mg) de rendement.

RMN³¹P (C₆D₆, 121.5 MHz): δ = -19.8 ppm.

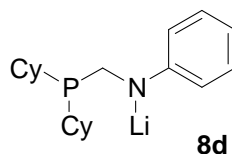
RMN¹H (C₆D₆, 300 MHz): δ = 0.82 (d, $^2J_{P-H}$ = 16.5 Hz, 3H, \underline{CH}_3), 0.93-1.99 (m, 22H, \underline{CH}_2 et $\underline{CH}(\text{Cy})$) ppm.

RMN¹³C (C₆D₆, 75.5 MHz): δ = 13.0 (d, $^1J_{P-C}$ = 12.0 Hz, \underline{CH}_3), 25.5-30.0 ($\underline{CH}_2(\text{Cy})$), 37.5 (d, $^1J_{P-C}$ 12.5 Hz, $\underline{CH}(\text{Cy})$) ppm.

MS IC (positif) m/z: 213 [MH]⁺.

Procédure pour Cy₂PCH₂NLiPh **8d**

MeLi (625 μ L, 1 mmol) est ajouté à une solution de **4d** (1 mmol, 303 mg) dans le toluène (3 mL) refroidie à -78°C. Après évaporation sous vide, le produit est lavé à l'hexane (mélange d'isomères) (5 mL), filtré sous N₂ et séché sous vide. L'amidure **8d** est obtenu sous forme d'un solide blanc (323.3 mg, 96%). Des monocristaux ont été obtenus par évaporation lente d'une solution concentrée en produit dans la boîte à gants. Les analyses RMN ont été faites sur l'anion formé *in-situ* dans le benzène d⁶.



RMN³¹P (C₆D₆, 121.5 MHz): δ = -6.8 ppm.

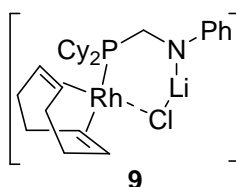
RMN¹H (C₆D₆, 300 MHz): δ = 1.19-1.44 (m, 10H, $\underline{CH}_2(\text{Cy})$), 1.64 (m, 2H, $\underline{CH}(\text{Cy})$), 1.71 (m, 6H, $\underline{CH}_2(\text{Cy})$), 1.95 (m, 4H, $\underline{CH}_2(\text{Cy})$), 3.53 (bs, 2H, PCH_2), 6.55 (t, $^3J_{H-H}$ = 7.5 Hz, 1H, $p\text{-}\underline{CH}(\text{NHPH})$), 6.81 (d, $^3J_{H-H}$ = 7.5 Hz, 2H, $o\text{-}\underline{CH}(\text{NHPH})$), 7.31 (t, $^3J_{H-H}$ = 7.5 Hz, 2H, $m\text{-}\underline{CH}(\text{NHPH})$) ppm.

RMN¹³C (C₆D₆, 75.5 MHz): δ = 26.9 (s, $\underline{\text{CH}}_2(\text{Cy})$), 27.8 (t, $J_{\text{P-C}} = 6.5$ Hz, $\underline{\text{CH}}_2(\text{Cy})$), 30.5 (d, $J_{\text{P-C}} = 10.5$ Hz, $\underline{\text{CH}}_2(\text{Cy})$), 33.6 (d, $^1J_{\text{P-C}} = 11.5$ Hz, $\underline{\text{CH}}(\text{Cy})$), 44.9 (d, $^2J_{\text{P-C}} = 4.5$ Hz, $\text{P}\underline{\text{CH}}_2$), 111.9 (s, $o\text{-}\underline{\text{CH}}(\text{NHPH})$), 113.1 (s, $p\text{-}\underline{\text{CH}}(\text{NHPH})$), 130.0 (s, $m\text{-}\underline{\text{CH}}(\text{NHPH})$), 161.4 (d, $^3J_{\text{P-C}} = 17.0$ Hz, $\underline{\text{C}}^{\text{IV}}(\text{NHPH})$) ppm.

RMN⁷Li (toluène d⁸, 116.6 MHz): δ = +1.74 (bs) ppm.

Procédure pour (Cy₂PCH₂NLiPh)RhCODCl **9**

[RhCODCl]₂ (0.1 mmol, 49.3 mg) est ajouté à une solution de **8d** (0.2 mmol, 62.0 mg) dans le toluène (3 mL). La réaction est agitée à température ambiante pendant 30 minutes. Après évaporation du solvant sous vide, le produit est lavé à l'hexane (mélange d'isomères). Après filtration sous N₂, le produit est séché sous vide. **9** est obtenu sous forme d'un solide rouge (98 mg, 88%).



RMN³¹P (C₆D₆, 121.5 MHz): δ = -35.2 (d, $^1J_{\text{Rh-P}} = 127.5$ Hz) ppm.

RMN¹H (C₆D₆, 300 MHz): δ = 1.01 (m, 6H, $\underline{\text{CH}}_2(\text{Cy})$), 1.19 (m, 2H, $\underline{\text{CH}}_2(\text{Cy})$), 1.65 (m, 12H, $\underline{\text{CH}}_2(\text{Cy})$), 1.87 (m, 2H, $\underline{\text{CH}}(\text{Cy})$), 1.95 (m, 4H, $\underline{\text{CH}}_2(\text{COD})$), 2.26 (m, 4H, $\underline{\text{CH}}_2(\text{COD})$), 3.78 (m, 2H, $\underline{\text{CH}}(\text{COD})$), 4.54 (d, $^2J_{\text{P-H}} = 6.0$ Hz, 2H, $\text{P}\underline{\text{CH}}_2$), 5.58 (m, 2H, $\underline{\text{CH}}(\text{COD})$), 6.52 (d, $^3J_{\text{H-H}} = 7.0$ Hz, 2H, $o\text{-}\underline{\text{CH}}(\text{NHPH})$), 6.83 (t, $^3J_{\text{H-H}} = 7.0$ Hz, 1H, $p\text{-}\underline{\text{CH}}(\text{NHPH})$), 7.17 (t, $^3J_{\text{H-H}} = 7.0$ Hz, 2H, $m\text{-}\underline{\text{CH}}(\text{NHPH})$) ppm.

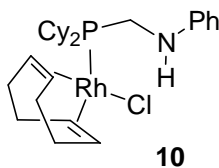
RMN¹³C (C₆D₆, 75.5 MHz): δ = 26.4 (s, $\underline{\text{CH}}_2(\text{Cy})$), 26.8 (d, $J_{\text{P-C}} = 10.5$ Hz, $\underline{\text{CH}}_2(\text{Cy})$), 27.1 (d, $J_{\text{P-C}} = 12.5$ Hz, $\underline{\text{CH}}_2(\text{Cy})$), 28.5 (s, $\underline{\text{CH}}_2(\text{COD})$), 28.9 (d, $J_{\text{P-C}} = 3.0$ Hz, $\underline{\text{CH}}_2(\text{Cy})$), 30.2 (s, $\underline{\text{CH}}_2(\text{COD})$), 31.3 (d, $^1J_{\text{P-C}} = 16.5$ Hz, $\underline{\text{CH}}(\text{Cy})$), 32.8 (d, $J_{\text{P-C}} = 3.0$ Hz, $\underline{\text{CH}}_2(\text{Cy})$), 60.1 (d, $^1J_{\text{P-C}} = 40.0$ Hz, $\text{P}\underline{\text{CH}}_2$), 65.5 (d, $^1J_{\text{Rh-C}} = 11.5$ Hz, $\underline{\text{CH}}(\text{COD})$), 98.1 (dd, $^1J_{\text{Rh-C}} = 10.5$ Hz, $^2J_{\text{P-C}} = 7.0$ Hz, $\underline{\text{CH}}(\text{COD})$), 113.4 (s, $o\text{-}\underline{\text{CH}}(\text{NHPH})$), 114.2 (s, $p\text{-}\underline{\text{CH}}(\text{NHPH})$), 129.0 (s, $m\text{-}\underline{\text{CH}}(\text{NHPH})$), 147.0 (d, $^3J_{\text{P-C}} = 8.0$ Hz, $\underline{\text{C}}^{\text{IV}}(\text{NHPH})$) ppm.

RMN⁷Li toluène d⁸, 116.6 MHz): δ = -0.66 (bs) ppm.

Procédure pour (Cy₂PCH₂NHPh)Rh(COD)Cl **10**

[RhCODCl]₂ (0.2 mmol, 98.5 mg) est ajouté à une solution de **4d** (0.4 mmol, 121 mg) dans le dichlorométhane (5 mL). Le milieu réactionnel est agité à température ambiante pendant 30 minutes. Après évaporation du solvant sous vide, le produit est lavé à l'hexane (mélange d'isomères), filtré sous N₂ et séché sous vide. **10** est obtenu sous forme de solide jaune (188.9

mg, 86%). Des cristaux sont obtenus par diffusion lente d'hexanes dans une solution saturée de **10** dans le dichlorométhane.



RMN³¹P (C₆D₆, 121.5 MHz): δ = +24.4 (d, $^1J_{\text{Rh-P}}$ = 145.5 Hz) ppm.

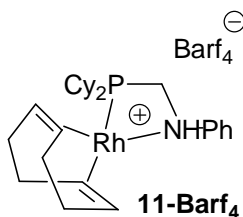
RMN¹H (C₆D₆, 300 MHz): δ = 0.99-1.55 (m, 10H, $\text{CH}_2(\text{Cy})$), 1.64 (m, 8H, $\text{CH}_2(\text{Cy})$), 1.87 (m, 4H, CH et $\text{CH}_2(\text{Cy})$), 2.06 (m, 4H, $\text{CH}_2(\text{COD})$), 2.18 (m, 4H, $\text{CH}_2(\text{COD})$), 3.37 (d, $^2J_{\text{P-H}}$ = $^3J_{\text{H-H}}$ = 5.0 Hz, 2H, PCH_2), 3.63 (m, 2H, $\text{CH}(\text{COD})$), 4.84 (t, $^3J_{\text{H-H}}$ = 5.0 Hz, 1H, NH), 5.67 (m, 2H, $\text{CH}(\text{COD})$ trans du P), 6.67 (d, $^3J_{\text{H-H}}$ = 7.5 Hz, 2H, *o*- $\text{CH}(\text{NHPH})$), 6.75 (t, $^3J_{\text{H-H}}$ = 7.5 Hz, 1H, *p*- $\text{CH}(\text{NHPH})$), 7.17 (m, 2H, *m*- $\text{CH}(\text{NHPH})$) ppm.

RMN¹³C (C₆D₆, 75.5 MHz): δ = 26.6 (s, $\text{CH}_2(\text{Cy})$), 27.5 (d, $J_{\text{P-C}}$ = 9.5 Hz, $\text{CH}_2(\text{Cy})$), 27.7 (d, $J_{\text{P-C}}$ = 11.5 Hz, $\text{CH}_2(\text{Cy})$), 28.6 (s, $\text{CH}_2(\text{COD})$), 29.7 (s, $\text{CH}_2(\text{Cy})$), 30.0 (s, $\text{CH}_2(\text{Cy})$), 30.5 (s, $\text{CH}_2(\text{Cy})$), 30.4 (s, $\text{CH}_2(\text{Cy})$), 30.9 (s, $\text{CH}_2(\text{Cy})$), 33.6 (s, $\text{CH}_2(\text{COD})$), 34.0 (d, $^1J_{\text{P-C}}$ = 19.5 Hz, $\text{CH}(\text{Cy})$), 35.9 (dd, $^2J_{\text{Rh-C}}$ = 46.5 Hz, $J_{\text{P-C}}$ = 18.0 Hz, PCH_2), 68.2 (d, $^1J_{\text{Rh-C}}$ = 14.0 Hz, $\text{CH}(\text{COD})$), 104.1 (dd, $^1J_{\text{Rh-C}}$ = 12.0 Hz, $^2J_{\text{P-C}}$ = 7.0 Hz, $\text{CH}(\text{COD})$), 113.9 (s, *o*- $\text{CH}(\text{NHPH})$), 118.5 (s, *p*- $\text{CH}(\text{NHPH})$), 129.6 (s, *m*- $\text{CH}(\text{NHPH})$), 149.0 (d, $^3J_{\text{P-C}}$ = 8.5 Hz, $\text{C}^{\text{IV}}(\text{NHPH})$) ppm.

Analyse élémentaire pour [C₂₇H₄₂ClNPRh] (518 g mol⁻¹): calculé : C, 58.97; H, 7.70; N 2.55
trouvé : C, 59.28, H, 7.56, N, 2.23.

Procédure pour [(Cy₂PCH₂NHPH)RhCOD][Barf₄] **11-Barf₄**

NaBarf₄ (0.1 mmol, 88.6 mg) est ajouté à une solution de dichlorométhane (4 mL) de **9** (0.2 mmol, 55 mg). Le milieu réactionnel est agité à température ambiante pendant 30 minutes. Puis les sels NaCl sont éliminés par filtration sous N₂ et le filtrat est évaporé sous vide. Le produit qui en résulte est lavé à l'hexane (mélange d'isomères), filtré sous N₂ et séché sous vide. **11-Barf₄** est obtenu sous forme d'un solide orange (116 mg, 84%).



RMN³¹P (CD₂Cl₂, 121.5 MHz): $\delta = -20.1$ (d, $^1J_{\text{Rh-P}} = 126.5$ Hz).

RMN¹H (CD₂Cl₂, 300 MHz): $\delta = 1.17$ - 1.93 (m, 22H, $\underline{\text{CH}}$ et $\underline{\text{CH}_2(\text{Cy})}$), 2.12 (m, 4H, $\underline{\text{CH}_2(\text{COD})}$), 2.33 (m, 4H, $\underline{\text{CH}_2(\text{COD})}$), 3.70 (t, $^3J_{\text{H-H}} = 8.0$ Hz, 1H, $\underline{\text{NH}}$), 4.14 (m, 2H, $\underline{\text{CH}}(\text{COD})$), 4.33 (m, 2H, $\underline{\text{CH}}(\text{COD})$), 4.75 (dd, $^2J_{\text{P-H}} = 5.0$ Hz, $^3J_{\text{H-H}} = 8.0$ Hz, 2H, $\underline{\text{PCH}_2}$), 7.02 (d, $^3J_{\text{H-H}} = 7.5$ Hz, 2H, $o\text{-}\underline{\text{CH}}(\text{NHPH})$), 7.10 (t, $^3J_{\text{H-H}} = 7.5$ Hz, 1H, $p\text{-}\underline{\text{CH}}(\text{NHPH})$), 7.32 (t, $^3J_{\text{H-H}} = 7.5$ Hz, 2H, $m\text{-}\underline{\text{CH}}(\text{NHPH})$), 7.47 (bs, 4H, $p\text{-}\underline{\text{CH}}(\text{Barf}_4)$), 7.64 (bs, 8H, $o\text{-}\underline{\text{CH}}(\text{Barf}_4)$) ppm.

RMN¹³C (CD₂Cl₂, 75.5 MHz): $\delta = 24.9$ (s, $\underline{\text{CH}_2(\text{Cy})}$), 25.5 (d, $J_{\text{P-C}} = 10.5$ Hz, $\underline{\text{CH}_2(\text{Cy})}$), 25.8 (d, $J_{\text{P-C}} = 13.5$ Hz, $\underline{\text{CH}_2(\text{Cy})}$), 27.0 (s, $\underline{\text{CH}_2(\text{COD})}$), 27.9 (s, $\underline{\text{CH}_2(\text{COD})}$), 28.4 (d, $J_{\text{P-C}} = 3.0$ Hz, $\underline{\text{CH}_2(\text{Cy})}$), 30.9 (dd, $J_{\text{Rh-C}} = 17.0$ Hz, $J_{\text{P-C}} = 39.0$ Hz, $\underline{\text{CH}}(\text{Cy})$), 59.7 (dd, $^2J_{\text{Rh-C}} = 4.5$ Hz, $^1J_{\text{P-C}} = 29.0$ Hz, $\underline{\text{PCH}_2}$), 75.3 (dd, $^2J_{\text{P-C}} = 12.5$ Hz, $^1J_{\text{Rh-C}} = 70.0$ Hz, $\underline{\text{CH}}(\text{COD})$), 104.9 (m, $\underline{\text{CH}_2(\text{COD})}$), 118.0 (quint., $^3J_{\text{F-C}} = 3.5$ Hz, $p\text{-}\underline{\text{CH}}(\text{Barf}_4)$), 119.0 (s, $o\text{-}\underline{\text{CH}}(\text{NHPH})$), 125.1 (q, $^1J_{\text{F-C}} = 272$ Hz, $\underline{\text{CF}_3}(\text{Barf}_4)$), 126.9 (s, $p\text{-}\underline{\text{CH}}(\text{NHPH})$), 129.5 (qq, $^3J_{\text{C-B}} = 31.5$ Hz, $^2J_{\text{F-C}} = 2.5$ Hz, $m\text{-}\underline{\text{CH}}(\text{Barf}_4)$), 131.4 (s, $m\text{-}\underline{\text{CH}}(\text{NHPH})$), 135.3 (s, $o\text{-}\underline{\text{CH}}(\text{Barf}_4)$), 146.5 (d, $^3J_{\text{P-C}} = 8.0$ Hz, $\underline{\text{C}}^{\text{IV}}(\text{NHPH})$), 162.3 (d, $^1J_{\text{C-B}} = 50.0$ Hz, $\underline{\text{C}}^{\text{IV}}(\text{Barf}_4)$) ppm.

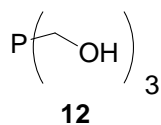
Analyse élémentaire pour [C₅₉H₅₄BF₂₄NPRh] (1377g mol⁻¹): calculé : C, 51.44; H, 3.95; N 1.02 ; trouvé : C, 51.13, H, 4.18, N, 0.85.

B.1.3. Chapitre 3

Synthèse de **12** :

A une solution de THPC sec (10 mmol, 2.39 g) dans l'éthanol absolu (30 mL) est ajoutée une solution de NaOH (10 mmol, 10 mL) dans l'éthanol absolu. Un précipité blanc, formé de chlorure de sodium et du paraformaldéhyde, est observé après 20 minutes d'agitation. Après filtration sous N₂ et évaporation, l'huile incolore est cristallisé dans le méthanol à froid (une nuit à -14°C). Le THP **12** est alors obtenu sous forme de solide blanc (1.14 g, 92%). La réaction s'accompagne toujours de la formation de l'hémiacétal. La cristallisation permet une purification efficace si le pourcentage d'hémiacétal est inférieur ou égal à 5%. Si la proportion d'hémiacétal est supérieure à cette limite, il convient de la réduire en chauffant le mélange à 90°C sous vide pendant 5h avant recristallisation.¹⁸

¹⁸ J.W. Ellis, K.N. Harrison, P.A.T. Hoyer, A.G. Orpen, P.G. Pringle, M.B. Smith, *Inorg. Chem.*, **1992**, 3026-3033



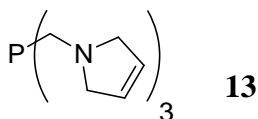
RMN³¹P (D₂O, 121.5 MHz) : $\delta = -27.5$ ppm.

RMN¹H (D₂O, 300 MHz) : $\delta = 4.15$ (d, $^2J_{P-H} = 4.5$ Hz, 6H, PCH₂), 5.87 (large singulet, 3H, OH) ppm.

RMN¹³C (D₂O, 75.5 MHz) : $\delta = 57.4$ (d, $^1J_{P-C} = 12.0$ Hz, PCH₂) ppm.

Synthèse de **13** :

A une solution de THP (9.2 mmol, 1.14 g,) dissous dans l'eau distillée (30 mL) préalablement dégazée est ajoutée la 3-pyrroline (27.6mmol, 2.1mL). Le milieu réactionnel est agité à température ambiante pendant 1h30. Le mélange est alors extrait au CH₂Cl₂ (30mL). La phase organique est ensuite canulée sous N₂ puis séchée sur Na₂SO₄. Après filtration et évaporation, **13** est obtenu sous forme d'une huile incolore (2.09 g, 82%).



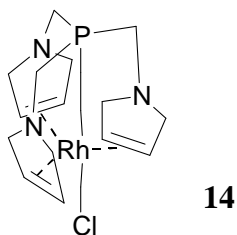
RMN³¹P (CDCl₃, 121.5 MHz) : $\delta = -45.84$ ppm

RMN¹H (CDCl₃, 300 MHz) : $\delta = 2.91$ (d, $^2J_{P-H} = 4$ Hz, 6H, PCH₂), 3.61 (bs, 12H, NCH₂), 5.56 (bs, 6H, CH) ppm.

RMN¹³C (CDCl₃, 75.5 MHz) : $\delta = 54.5$ (d, $^1J_{P-C} = 6.0$ Hz, PCH₂) , 61.8 (d, $^3J_{P-C} = 6.0$ Hz, NCH₂) , 127.8 (CH) ppm.

Synthèse de **14** :

A une solution de **13** (67 mg, 0.24 mmol) dans le THF (5 mL) est ajouté le dimère [Rh(COE)₂Cl]₂ (86 mg, 0.12 mmol). Le milieu réactionnel est agité à température ambiante. Après 15 minutes de réaction, un précipité marron clair se forme. Après filtration sous N₂ et lavage à l'hexane, le solide est séché sous vide. **14** est obtenu sous forme d'un solide marron clair (86mg, 86%).



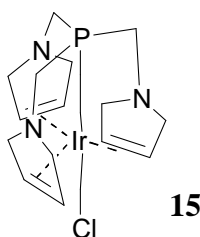
RMN³¹P (CD₂Cl₂, 121.5 MHz): $\delta = -21.1$ (d, $^1J_{\text{Rh-P}} = 124.0$ Hz) ppm.

RMN¹H (CD₂Cl₂, 300 MHz): $\delta = 2.94$ (d, $^2J_{\text{P-H}} = 4.0$ Hz, 6H, PCH₂), 3.64 (bs, 12H, NCH₂), 4.87 (d, $^2J_{\text{Rh-H}} = 2.5$ Hz, 6H, CH) ppm.

RMN¹³C (CD₂Cl₂, 75.5 MHz): $\delta = 60.6$ (d, $^1J_{\text{P-C}} = 9.5$ Hz, PCH₂), 60.8 (d, $^3J_{\text{P-C}} = 5.5$ Hz, NCH₂), 75.5 (d, $^1J_{\text{Rh-C}} = 7.0$ Hz, CH) ppm.

Synthèse de **15** :

A une solution de **13** (0.43 mmol, 120 mg) dans le THF (5 mL) est ajouté le dimère [Ir(COE)₂Cl]₂ (0.216 mmol, 194 mg). Le milieu réactionnel est agité à température ambiante. Au bout de 15 minutes, un précipité orange-marron se forme. Après filtration sous N₂ et lavage à l'hexane, le solide est séché sous vide. **5** est obtenu sous forme d'un solide orange-marron (202 mg, 93%).



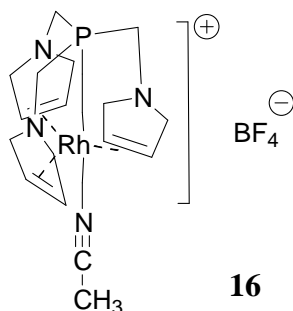
RMN³¹P (CD₂Cl₂, 121.5 MHz): $\delta = -78.9$ ppm.

RMN¹H (CD₂Cl₂, 300 MHz): $\delta = 3.06$ (d, $^2J_{\text{P-H}} = 4.5$ Hz, 6H, PCH₂), 3.66 (d, $^3J_{\text{P-H}} = 4.0$ Hz, 6H, NCH₂), 3.96 (d, $^3J_{\text{P-H}} = 4.0$ Hz, 6H, NCH₂), 4.37 (bs, 6H, CH) ppm.

RMN¹³C (CD₂Cl₂, 75.5 MHz): $\delta = 58.5$ (d, $^1J_{\text{P-C}} = 11.0$ Hz, PCH₂), 58.8 (d, $^3J_{\text{P-C}} = 9.0$ Hz, NCH₂), 59.1 (CH) ppm.

Synthèse de **16** :

A une suspension de **14** (0.06 mmol, 24.9 mg) dans l'acétonitrile CH₃CN (5 mL) est ajouté AgBF₄ (0.06 mmol, 11.7 mg). Le milieu réactionnel est agité à température ambiante. Au bout de 15 minutes, la solubilisation complète du complexe **14** est observée. Après filtration sous N₂ pour éliminer les sels AgCl et évaporation, le solide est séché sous vide. **16** est obtenu sous forme de solide orange-marron (20 mg, 74%).



RMN³¹P (CD₃CN, 121.5 MHz) : $\delta = -19.5$ (d, $^1J_{\text{Rh-P}} = 125.0$ Hz) ppm.

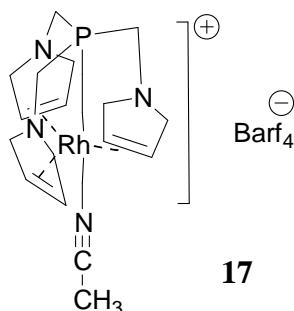
RMN¹H (CD₃CN, 300 MHz) : $\delta = 1.96$ (bs, 3H, CH₃CN), 3.10 (bs, 6H, PCH₂), 3.82 (bs, 12H, NCH₂), 4.95 (d, $^2J_{\text{Rh-H}} = 2.0$ Hz, 6H, CH) ppm.

RMN¹³C (CD₃CN, 75.5 MHz) : $\delta = 1.68$ (s, CH₃CN), 58.2 (d, $^1J_{\text{P-C}} = 9.5$ Hz, PCH₂), 58.8 (d, $^3J_{\text{P-C}} = 5.0$ Hz, NCH₂), 73.5 (bs, CH), 114.9 (s, CH₃CN) ppm.

RMN¹¹B (CD₃CN, 96.3 MHz) : $\delta = +0.47$ ppm

Synthèse de **17** :

A une suspension de **14** (0.04 mmol, 17.1 mg) dans l'acétonitrile CH₃CN (5mL) est ajouté NaBarf₄ (0.04 mmol, 36.5 mg). Le milieu réactionnel est agité à température ambiante. Au bout de 15 minutes, la solubilisation complète du complexe **14** est observée. Après filtration sous N₂ pour éliminer les sels AgCl et évaporation, le solide est séché sous vide. **17** est obtenu sous forme de solide orange-marron (38.5 mg, 75%).



RMN³¹P (CD₂Cl₂, 121.5 MHz) : $\delta = -23.2$ (d, $^1J_{\text{Rh-P}} = 126.5$ Hz) ppm.

RMN¹H (CD₂Cl₂, 300 MHz) : $\delta = 1.92$ (bs, 3H, CH₃CN), 2.97 (bs, 6H, PCH₂), 3.72 (bs, 12H, NCH₂), 4.84 (d, $^2J_{\text{Rh-H}} = 2.0$ Hz, 6H, CH), 7.49 (s, 8H, p-CH(BarF₄)), 7.65 (s, 12H, o-CH(BarF₄)) ppm.

RMN¹³C (CD₂Cl₂, 75.5 MHz) : $\delta = 0.81$ (s, CH₃CN), 57.8 (d, $^1J_{\text{P-C}} = 9.0$ Hz, PCH₂), 58.8 (d, $^3J_{\text{P-C}} = 5.0$ Hz, NCH₂), 73.0 (bs, CH), 114.6 (s, CH₃CN), 117.5 (quint., $^3J_{\text{F-C}} = 4.0$ Hz, p-CH(BarF₄)), 124.6 (q, $^1J_{\text{F-C}} = 272.0$ Hz, CF₃(BarF₄)), 128.8 (qq, $^2J_{\text{C-B}} = 31.5$ Hz, $^3J_{\text{F-C}} = 3.0$ Hz, m-CH(BarF₄)), 161.7 (m, $^1J_{\text{B-C}} = 49.5$ Hz, C^{IV}(BarF₄)) ppm.

B.2. Partie 2

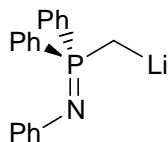
B.2.1. Chapitre 1

Le composé **18** [PPh₃-NHPh]⁺ [Br]⁻ a été obtenu selon le mode opératoire de la littérature.¹⁹

¹⁹ T. A. Albright, W. A. Freeman, E. E. Schweiger *J. Org. Chem.* **1976**, 41, 2716-2720

Synthèse de **19**:

Deux équivalents de MeLi (0.46 mmol, 287 μ L) sont ajoutés à une suspension du sel aminophosphonium **18** (0.115 mmol, 50 mg) dans le THF (1 mL) refroidie à -78°C . Le bain est retiré et le milieu réactionnel est agité à température ambiante pendant 30 minutes pour conduire à une solution rouge-orange. Ensuite, le solvant est évaporé et du THF- d^8 est ajouté pour analyser le produit. Les spectres confirment la formation de **19** déjà décrit dans la littérature.²⁰

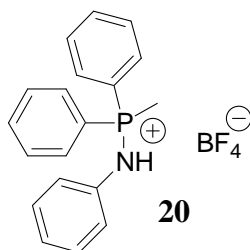
**19**

RMN³¹P (THF- d^8 , 121.5 MHz): $\delta = +24.18$ ppm

RMN¹H (THF- d^8 , 300 MHz): $\delta = -0.11$ (s, 2H, PCH_2), 6.27 (t, $^3J_{\text{H-H}} = 7.5$ Hz, 1H, $p\text{-CH(NPh)}$), 6.44 (d, $^3J_{\text{H-H}} = 7.5$ Hz, 2H, $o\text{-CH(NPh)}$), 6.70 (t, $^3J_{\text{H-H}} = 7.5$ Hz, 2H, $m\text{-CH(NPh)}$), 7.27 (m, 6H, m - et $p\text{-CH(Ph}_2\text{P)}$), 7.68 (m, 4H, $o\text{-CH(Ph}_2\text{P)}$) ppm.

Synthèse de **20**:

Deux équivalents de $\text{HBF}_4(\text{Et}_2\text{O})_2$ (0.46 mmol, 63 μ L) sont ajoutés à une solution de **19** (0.23 mmol, 68 mg) dans le THF. Un changement rapide de la couleur de la solution est observé. Après une demi-heure d'agitation à température ambiante, le solvant est évaporé et du dichlorométhane est ajouté pour précipiter les sels de lithium LiCl. L'évaporation du dichlorométhane conduit à **20** qui est alors isolé sous forme d'un solide blanc (61mg, 70%).

**20**

RMN³¹P (CDCl_3 , 121.5 MHz): $\delta = +36.6$ ppm

RMN¹H (CDCl_3 , 300 MHz): $\delta = 2.44$ (d, $^2J_{\text{P-H}} = 13.5$ Hz, 3H, CH_3), 6.78 (d, $^3J_{\text{H-H}} = 7.5$ Hz, 2H, $o\text{-CH(NPh)}$), 6.86 (t, $^3J_{\text{H-H}} = 7.5$ Hz, 1H, $p\text{-CH(NPh)}$), 6.99 (t, $^3J_{\text{H-H}} = 7.5$ Hz, 2H, $m\text{-CH(NPh)}$), 7.53 (m, 4H, $o\text{-CH(Ph}_2\text{P)}$), 7.68 (m, 6H, m - et $p\text{-CH(Ph}_2\text{P)}$) ppm.

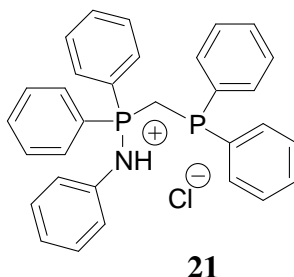
²⁰ G. R. Gomez, I. Fernandez, F. L. Ortiz, R. D. Price, M. G. Davidson, M. F. Mahon, J. A. K. Howard *Organometallics* **2007**, 26, 514-518

$\text{RMN}^{13}\text{C}(\text{CDCl}_3, 75.5 \text{ MHz})$: $\delta = 12.7$ (d, $^1J_{\text{P-C}} = 69.5 \text{ Hz}$, $\underline{\text{CH}}_3$), 120.2 (d, $^3J_{\text{P-C}} = 6.5 \text{ Hz}$, $o\text{-CH}(\text{NPh})$), 120.4 (d, $^1J_{\text{P-C}} = 100.0 \text{ Hz}$, $\underline{\text{C}}^{\text{IV}}(\text{PPh}_2)$), 124.0 (s, $p\text{-CH}(\text{NPh})$), 129.5 (s, $m\text{-CH}(\text{NPh})$), 130.1 (d, $^2J_{\text{P-C}} = 13.5 \text{ Hz}$, $o\text{-CH}(\text{PPh}_2)$), 132.4 (d, $^3J_{\text{P-C}} = 11.5 \text{ Hz}$, $m\text{-CH}(\text{PPh}_2)$), 135.2 (d, $^4J_{\text{P-C}} = 3.0 \text{ Hz}$, $p\text{-CH}(\text{PPh}_2)$), 137.5 (d, $^2J_{\text{P-C}} = 2.5 \text{ Hz}$, $\underline{\text{C}}^{\text{IV}}(\text{NPh})$) ppm.

Analyse élémentaire pour $[\text{C}_{19}\text{H}_{19}\text{BF}_4\text{NP}]$ ($379.14 \text{ g mol}^{-1}$): calculé : C, 60.19; H, 5.05; N 3.69; trouvé : C, 59.74, H, 4.82, N, 4.03

Synthèse de **21**:

Un équivalent de chlorure de diphenylphosphine (0.58 mmol, 104 μL) est ajouté à une solution de **19** (0.58 mmol, 0.172 g) dans le THF ; ce qui implique un changement de couleur de la solution. Le milieu réactionnel est agité à température ambiante pendant 30 minutes. Après évaporation du THF, du dichlorométhane (12 mL) est ajouté. Le milieu réactionnel est lavé avec une solution de HCl 2M (2x7mL). La phase organique est séchée sur Na_2SO_4 puis filtrée sous N_2 . Le sel aminophosphonium **21** est isolé sous forme d'un solide blanc (238 mg, 80%) après évaporation des solvants et précipitation avec de l'hexane.

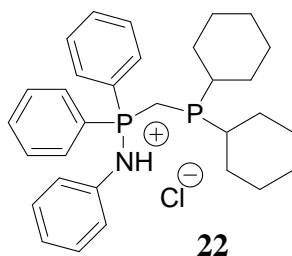


Analyse similaire au produit déjà décrit²¹

Synthèse de **22**

Un équivalent de chlorure de dicyclohexylphosphine (0.58 mmol, 128 μL) est ajouté à une solution de **19** (0.58 mmol, 0.172 g) pour donner une solution jaune pâle. Le milieu réactionnel est agité à température ambiante pendant 30 minutes. Puis, après évaporation du THF, du dichlorométhane (12 mL) est ajouté. Le milieu réactionnel est ensuite lavé avec une solution de HCl 2M (2x7 mL). La phase organique est séchée sur Na_2SO_4 puis filtrée sous N_2 . Le sel aminophosphonium **22** est isolé sous forme d'un solide blanc (228 mg, 75%) après évaporation des solvants et lavage à l'hexane.

²¹ L. Boubekur, L. Ricard, N. Mézailles, P. Le Floch *Organometallics* **2005**, 24, 1065-1074



RMN³¹P (CD₂Cl₂, 121.5 MHz) : δ = - 22.17 (d, $^2J_{P-P}$ = 87.5 Hz, PCy₂), +34.65 (d, $^2J_{P-P}$ = 87.5 Hz, PPh₂) ppm.

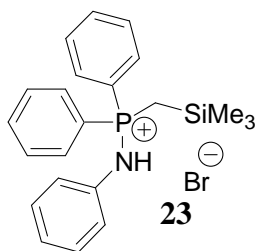
RMN¹H (CD₂Cl₂, 300 MHz) : δ = 0.80-1.52 (m, 22H, Cy), 3.22 (d, $^2J_{P-H}$ = 16.5 Hz, 2H, PCH₂P), 6.82 (t, $^3J_{H-H}$ = 7.5 Hz, 1H, *p*-CH(NPh)), 6.90 (d, $^3J_{H-H}$ = 7.5 Hz, 2H, *o*-CH(NPh)), 6.99 (t, $^3J_{H-H}$ = 7.5 Hz, 2H, *m*-CH(NPh)), 7.57 (m, 6H, *m*- et *p*-CH(PPh₂)), 8.01 (dd, $^3J_{H-H}$ = 8.0 Hz, $^3J_{P-H}$ = 12.5 Hz, *o*-CH(PPh₂)) ppm.

RMN¹³C (CD₂Cl₂, 75.5 MHz) : δ = 18.7 (dd, $^1J_{P-C}$ = 39.0 Hz, $^1J_{P-C}$ = 68.0 Hz, PCH₂P), 25.2 (s, CH₂(Cy)), 26.2 (d, J_{P-C} = 12.0 Hz, CH₂(Cy)), 28.2 (t, J_{P-C} = 13.0 Hz, CH₂(Cy)), 33.1 (dd, $^3J_{P-C}$ = 8.0 Hz, $^1J_{P-C}$ = 15.0 Hz, CH(Cy)), 119.3 (d, $^3J_{P-C}$ = 7.5 Hz, *o*-CH(NPh)), 119.67 (d, $^1J_{P-C}$ = 97.5 Hz, C^{IV}(PPh₂)), 122.0 (s, *p*-CH(NPh)), 128.2 (s, *m*-CH(NPh)), 128.7 (d, $^3J_{P-C}$ = 13.0 Hz, *m*-CH(PPh₂)), 133.04 (dd, $^2J_{P-C}$ = 10.0 Hz, $^4J_{P-C}$ = 4.5 Hz, *o*-CH(PPh₂)), 133.8 (d, $^4J_{P-C}$ = 3.0 Hz, *p*-CH(PPh₂)), 138.5 (d, $^2J_{P-C}$ = 3.0 Hz, C^{IV}(NPh)) ppm.

Analyse élémentaire pour [C₃₁H₄₀ClNP₂] (523.23 g mol⁻¹) : calculé : C, 71.05; H, 7.69; N 2.67; trouvé : C, 71.28, H, 7.47, N, 2.36

Synthèse de **23**:

Un équivalent de chlorure de triméthylsilane (0.58 mmol, 75 μ l) est ajouté à une solution de **19** (0.58 mmol, 0.172 g). Le milieu réactionnel est agité à température ambiante pendant 30 minutes. Puis, après évaporation du THF, du dichlorométhane (12 mL) est ajouté. Le milieu réactionnel est ensuite lavé avec une solution de HBr 2M (2x7mL). La phase organique est séchée sur Na₂SO₄ puis filtrée sous N₂. Le sel aminophosphonium **23** est isolé sous forme d'un solide blanc (139 mg, 60%) après évaporation du solvant et lavage à l'hexane.



RMN³¹P (CDCl₃, 121.5 MHz): δ = +37.2 ppm.

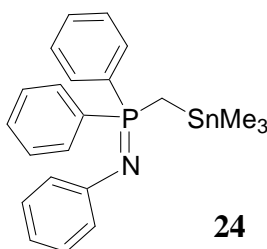
RMN¹H (CDCl₃, 300 MHz): δ = 0.0 (s, 9H, Si(CH₃)₃), 2.71 (d, ²J_{P-H} = 18.0 Hz, 2H, PCH₂), 6.86 (t, ³J_{H-H} = 7.0 Hz, 1H, *p*-CH(NPh)), 7.03 (m, 4H, *o*- et *m*-CH(NPh)), 7.57 (td, ³J_{H-H} = 7.5 Hz, ³J_{P-H} = 3.0 Hz, *m*-CH(PPh₂)), 7.78 (dd, ³J_{H-H} = 7.5 Hz, ⁴J_{P-H} = 6.0 Hz, *p*-CH(PPh₂)), 7.91 (dd, ³J_{H-H} = 7.5 Hz, ²J_{P-H} = 13.0 Hz, *o*-CH(PPh₂)) ppm.

RMN¹³C (CDCl₃, 75.5 MHz): δ = 0.0 (s, Si(CH₃)₃), 14.5 (d, ¹J_{P-C} = 58.5 Hz, PCH₂), 120.0 (d, ³J_{P-C} = 6.0 Hz, *o*-CH(NPh)), 122.5 (d, ¹J_{P-C} = 96.5 Hz, C^{IV}(PPh₂)), 122.9 (s, *p*-CH(NPh)), 129.0 (s, *m*-CH(NPh)), 129.7 (d, ²J_{P-C} = 13.0 Hz, *o*-CH(PPh₂)), 132.6 (d, ³J_{P-C} = 11.0 Hz, *m*-CH(PPh₂)), 134.4 (d, ⁴J_{P-C} = 3.0 Hz, *p*-CH(PPh₂)), 139.0 (d, ²J_{P-C} = 3.5 Hz, C^{IV}(NPh)) ppm.

Analyse élémentaire pour [C₂₂H₂₇BrNPSi] (443.02 g mol⁻¹): calculé : C, 59.46; H, 6.12; N 3.50; trouvé : C, 58.81, H, 5.93, N, 3.40

Synthèse de **24**:

Une solution du triméthylétain (0.58 mmol, 0.116 g) dans le THF (2 mL) est ajouté lentement à une solution de **19** (0.58 mmol, 0.172 g) dans le THF (12 mL) à -78°C. Après agitation à température ambiante pendant 30 minutes, la solution devient jaune pâle. Après évaporation du THF sous vide, du toluène (12 mL) est ajouté pour précipiter les sels de lithium. Après filtration, le solvant est évaporé et l'iminophosphorane **24** est lavé à l'hexane. **24** est isolé sous forme d'un solide blanc (198 mg, 75%).



RMN³¹P (C₆D₆, 121.5 MHz): δ = 6.88 (s+sat, ²J_{Sn-P} = 60.0 Hz) ppm.

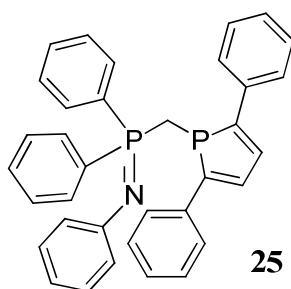
RMN¹H (C₆D₆, 300 MHz): δ = 0.10 (s +sat, ²J_{Sn-H} = 50.0 Hz, 9H, Sn(CH₃)₃), 1.55 (d+sat, ²J_{P-H} = 11.0 Hz, ²J_{Sn-H} = 52.0 Hz, 2H, PCH₂), 6.76 (m, 3H, *p*- et *m*-CH(NPh)), 6.99 (m, 6H, *p*- et *m*-CH(Ph₂P)), 7.18 (m, 2H, *o*-CH(NPh)), 7.66 (m, 4H, *o*-CH(Ph₂P)) ppm.

RMN¹³C (C₆D₆, 75.5 MHz): δ = -7.4 (d+sat, ³J_{P-C} = 1.5 Hz, ¹J_{Sn-C} = 362.0 Hz, Sn(CH₃)₃), 12.0 (d+sat, ¹J_{P-C} = 75.0 Hz, ¹J_{Sn-C} = 296.0 Hz, PCH₂), 117.1 (s, *p*-CH(NPh)), 123.2 (d, ³J_{P-C} = 20.0 Hz, *m*-CH(NPh)), 128.6 (d, ³J_{P-C} = 11.0 Hz, *o*-CH(NPh)), 129.7 (d, ³J_{P-C} = 12.0 Hz, *m*-

$\underline{\text{C}}\text{H}(\text{PPh}_2)$), 131.6 (d, $^2\text{J}_{\text{P-C}} = 9.0$ Hz, $o\text{-}\underline{\text{C}}\text{H}(\text{PPh}_2)$), 133.8 (d, $^3\text{J}_{\text{P-C}} = 3.0$ Hz, $p\text{-}\underline{\text{C}}\text{H}(\text{PPh}_2)$), 134.9 (d, $^1\text{J}_{\text{P-C}} = 87.0$ Hz, $\underline{\text{C}}^{\text{IV}}(\text{PPh}_2)$), 152.8 (d, $^2\text{J}_{\text{P-C}} = 3.0$ Hz, $\underline{\text{C}}^{\text{IV}}(\text{NPh})$) ppm.

Synthèse de **25**:

Une solution du 1-cyano-2,5-diphénylphosphole (0.23 mmol, 0.06 g) dans le THF (2 mL) est ajoutée lentement à une solution de **19** (0.23 mmol, 0.086 g) dans le THF (12 mL) à -78°C . Après agitation à température ambiante pendant 30 minutes, la solution devient jaune pâle. Après évaporation du THF sous vide, du toluène (12 mL) est ajouté pour précipiter les sels de lithium. Après filtration, le solvant est évaporé et l'iminophosphorane **25** est lavé à l'hexane. **25** est isolé sous forme d'un solide blanc (103 mg, 85%).



RMN^{31}P (C_6D_6 , 121.5 MHz): $\delta = -23.73$ (d, $^2\text{J}_{\text{P-P}} = 48.5$ Hz, $\text{P}_{\text{phosphole}}$), $+0.8$ (d, $^2\text{J}_{\text{P-P}} = 48.5$ Hz, P_{imino}) ppm.

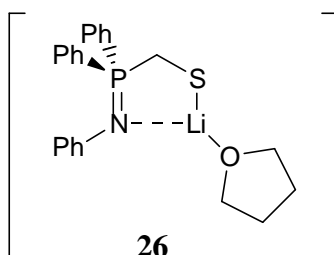
RMN^1H (C_6D_6 , 300 MHz): $\delta = 2.75$ (dd, $^2\text{J}_{\text{P-H}} = 10.0$ Hz, $^2\text{J}_{\text{P-H}} = 4.0$ Hz, 2H, PCH_2P), 6.82 (td, $\text{J}_{\text{H-H}} = 7.5\text{ Hz}$, $\text{J}_{\text{P-H}} = 3.0$ Hz, 6H, $p\text{-}$ et $m\text{-}\underline{\text{C}}\text{H}(\text{PPh}_2)$), 6.91 (td, $\text{J} = 9.5\text{ Hz}$, $\text{J} = 2.0$ Hz, 6H, $m\text{-}$ et $p\text{-}\underline{\text{C}}\text{H}(\text{Ph}_{\text{phosphole}})$), 7.02 (m, 6H, $m\text{-}$ et $p\text{-}\underline{\text{C}}\text{H}(\text{NPh})$), 7.07 (d, $^3\text{J}_{\text{P-H}} = 8.0$ Hz, $\underline{\text{C}}\text{H}_{\beta\text{ phosphole}}$), 7.45 (dd, $^3\text{J}_{\text{P-H}} = 11.5$ Hz, $^3\text{J}_{\text{H-H}} = 7.0$ Hz, 4H, $o\text{-}\underline{\text{C}}\text{H}(\text{PPh}_2)$), 7.52 (dd, $^3\text{J}_{\text{H-H}} = 7.0$ Hz, $^4\text{J}_{\text{P-H}} = 1.0$ Hz, 4H, $o\text{-}\underline{\text{C}}\text{H}(\text{Ph}_{\text{phosphole}})$), 7.61 (m, 2H, $o\text{-}\underline{\text{C}}\text{H}(\text{NPh})$) ppm.

RMN^{13}C (C_6D_6 , 75.5 MHz): $\delta = 24.8$ (dd, $^1\text{J}_{\text{P-C}} = 44.0$ Hz, $^1\text{J}_{\text{P-C}} = 37.5\text{ Hz}$, PCH_2P), 117.6 (s, $p\text{-}\underline{\text{C}}\text{H}(\text{NPh})$), 123.6 (s, $\underline{\text{C}}^{\text{IV}}(\text{Ph}_{\text{phosphole}})$), 123.9 (s, $m\text{-}\underline{\text{C}}\text{H}(\text{NPh})$), 126.7 (d, $^3\text{J}_{\text{P-C}} = 5.0$ Hz, $o\text{-}\underline{\text{C}}\text{H}(\text{Ph}_{\text{phosphole}})$), 127.8 (d, $^3\text{J}_{\text{P-C}} = 8.0$ Hz, $o\text{-}\underline{\text{C}}\text{H}(\text{NPh})$), 128.8 (d, $^3\text{J}_{\text{P-C}} = 9.0$ Hz, $m\text{-}\underline{\text{C}}\text{H}(\text{PPh}_2)$), 131.3 (s, $p\text{-}\underline{\text{C}}\text{H}_{\text{phosphole}}$), 131.5 (s, $m\text{-}\underline{\text{C}}\text{H}(\text{Ph}_{\text{phosphole}})$), 131.8 (d, $^4\text{J}_{\text{P-C}} = 3.0$ Hz, $p\text{-}\underline{\text{C}}\text{H}(\text{PPh}_2)$), 132.3 (d, $^2\text{J}_{\text{P-C}} = 9.0$ Hz, $o\text{-}\underline{\text{C}}\text{H}(\text{PPh}_2)$), 132.5 (d, $^2\text{J}_{\text{P-C}} = 9.0$ Hz, $\text{C}_{\beta\text{ phosphole}}$), 135.6 (dd, $^1\text{J}_{\text{P-C}} = 97.0$ Hz, $^3\text{J}_{\text{P-C}} = 8.0$ Hz, $\underline{\text{C}}^{\text{IV}}(\text{PPh}_2)$), 136.5 (d, $^2\text{J}_{\text{P-C}} = 17.0$ Hz, $\underline{\text{C}}^{\text{IV}}(\text{NPh})$), 152.4 (d, $^1\text{J}_{\text{P-C}} = 68.0$ Hz, $\text{C}_{\alpha\text{ phosphole}}$) ppm.

Synthèse de **26**

Dans la boîte à gants, S_8 (0.03 mmol, 7.5 mg) est ajouté à une solution de **19** (0.23 mmol, 0.100 g) dans le THF (3 mL). La solution devient jaune-orange et un précipité se forme.

Après 3h d'agitation à température ambiante, le précipité est isolé par filtration, lavé avec du THF puis séché sous vide. **26** est isolé sous forme d'un solide blanc (447 mg, 55%).



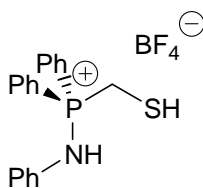
RMN³¹P (Py-d⁵, 121.5 MHz): $\delta = +21.3$ ppm.

RMN¹H (Py-d⁵, 300 MHz): $\delta = 1.80$ (m, 4H, $\text{CH}_2(\text{THF})$), 3.84 (m, 4H, $\text{OCH}_2(\text{THF})$), 4.18 (d, $^2J_{\text{P-H}} = 7.0$ Hz, 2H, PCH_2), 6.89 (t, $^1J_{\text{H-H}} = 7.0$ Hz, 1H, $p\text{-CH}(\text{NPh})$), 7.28 (t, $^3J_{\text{H-H}} = 7.0$ Hz, 2H, $m\text{-CH}(\text{NPh})$), 7.4 (d, $^3J_{\text{H-H}} = 7.0$ Hz, 2H, $o\text{-CH}(\text{NPh})$), 7.54 (dt, $^3J_{\text{H-H}} = 7.5$ Hz, $^4J_{\text{P-H}} = 1.0$ Hz, 4H, $m\text{-CH}(\text{PPh}_2)$), 7.64 (t, $^3J_{\text{H-H}} = 7.5$ Hz, 2H, $p\text{-CH}(\text{PPh}_2)$), 8.22 (dd, $^3J_{\text{H-H}} = 7.5$ Hz, $^3J_{\text{P-H}} = 9.5$ Hz, $p\text{-CH}(\text{PPh}_2)$) ppm.

RMN¹³C (Py-d⁵, 75.5 MHz): $\delta = 28.2$ (s, $\text{CH}_2(\text{THF})$), 31.5 (d, $^1J_{\text{P-C}} = 88.0$ Hz, PCH_2), 70.2 (s, $\text{OCH}_2(\text{THF})$), 119.8 (s, $p\text{-CH}(\text{NPh})$), 125.4 (d, $^3J_{\text{P-C}} = 17.5$ Hz, $o\text{-CH}(\text{NPh})$), 131.1 (d, $^3J_{\text{P-C}} = 10.5$ Hz, $m\text{-CH}(\text{PPh}_2)$), 131.6 (d, $^4J_{\text{P-C}} = 1.0$ Hz, $m\text{-CH}(\text{NPh})$), 133.6 (d, $^1J_{\text{P-C}} = 78.0$ Hz, $\text{C}^{\text{IV}}(\text{PPh}_2)$), 134.1 (d, $^4J_{\text{P-C}} = 2.5$ Hz, $p\text{-CH}(\text{PPh}_2)$), 135.4 (d, $^2J_{\text{P-C}} = 8.0$ Hz, $o\text{-CH}(\text{PPh}_2)$), 155.8 (d, $^2J_{\text{P-C}} = 5.5$ Hz, $\text{C}^{\text{IV}}(\text{NPh})$) ppm.

Synthèse de **27**:

Deux équivalents de $\text{HBF}_4(\text{Et}_2\text{O})_2$ (0.46 mmol, 63 μl) sont ajoutés à une solution de **26** (0.23 mmol) dans le THF. La solution devient limpide et incolore. Le solvant est évaporé sous vide et du dichlorométhane (5 mL) est ajouté pour précipiter les sels qui sont éliminés par filtration sous N_2 . L'évaporation du dichlorométhane conduit au sel aminophosphonium **27**, isolé sous forme d'un solide blanc (67 mg, 71%).



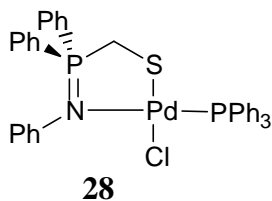
RMN³¹P (CDCl₃, 121.5 MHz): $\delta = +35.9$ ppm.

RMN¹H (CDCl₃, 300 MHz): δ = 2.00 (td, $^3J_{P-H}$ = 9.0 Hz, $^3J_{P-H}$ = 2.0 Hz, 1H, SH), 3.85 (d, $^2J_{P-H}$ = 7.5 Hz, 2H, PCH₂), 6.80 (d, $^3J_{H-H}$ = 7.5 Hz, 2H, o-CH(NPh)), 6.87 (t, $^3J_{H-H}$ = 7.5 Hz, 1H, p-CH(NPh)), 7.00 (t, $^3J_{H-H}$ = 7.5 Hz, 2H, m-CH(NPh)), 7.34 (d, $^3J_{P-H}$ = 9.5 Hz, 1H, NH), 7.56 (td, $^3J_{H-H}$ = 7.5 Hz, $^4J_{P-H}$ = 4.0 Hz, 4H, m-CH(PPh₂)), 7.69 (t, $^3J_{H-H}$ = 7.5 Hz, 2H, p-CH(PPh₂)), 7.86 (dd, $^3J_{H-H}$ = 7.5 Hz, $^3J_{P-H}$ = 13.0 Hz, p-CH(PPh₂)) ppm.

RMN¹³C (CDCl₃, 75.5 MHz): δ = 18.7 (d, $^1J_{P-C}$ = 67.0 Hz, PCH₂), 116.8 (d, $^1J_{P-C}$ = 99.5 Hz, C^{IV}(PPh₂)), 119.0 (d, $^3J_{P-C}$ = 6.5 Hz, o-CH(NPh)), 123.1 (s, p-CH(NPh)), 128.6 (s, m-CH(NPh)), 129.2 (d, $^3J_{P-C}$ = 13.5 Hz, m-CH(PPh₂)), 132.5 (d, $^2J_{P-C}$ = 10.5 Hz, o-CH(PPh₂)), 134.7 (d, $^4J_{P-C}$ = 3.0 Hz, p-CH(PPh₂)), 136.3 (d, $^2J_{P-C}$ = 3.0 Hz, C^{IV}(NPh)) ppm.

Synthèse de **28**:

1 mL de THF est ajouté au mélange du précurseur *trans*-[PdCl₂(PPh₃)₂] (0.050 mmol, 35 mg) et de **26** (0.050 mmol, 20 mg). Après 4h d'agitation à température ambiante, la solution devient orange. Après évaporation du THF, du dichlorométhane (4 mL) est ajouté pour précipiter les sels de lithium qui sont éliminés par filtration. Après évaporation du dichlorométhane, le solide obtenu est lavé avec de l'hexane (2x 3 mL). **28** est isolé sous forme d'un solide orange après séchage sous vide (31.7 mg, 87%).



RMN³¹P (CD₂Cl₂, 121.5 MHz): δ = 33.5 (d, $^3J_{P-P}$ = 6.5 Hz, P^(III)PPh₃), 46.2 (d, $^3J_{P-P}$ = 6.5 Hz, P^(V)PPh₂) ppm.

RMN¹H (CD₂Cl₂, 300 MHz): δ = 3.05 (d, 2H, $^3J_{P-H}$ = 6.0 Hz, PCH₂), 6.67 (tt, 1H, $^3J_{H-H}$ = 6.0 Hz, $^4J_{H-H}$ = 2.5 Hz, p-CH(NPh)), 6.85 (m, 2H, m-CH(NPh)), 7.23-7.30 (m, 8H, o-CH(NPh), et m-(PPh₃)), 7.36 (dt, 3H, $^3J_{H-H}$ = 7.5 Hz, $^3J_{P-H}$ = 2.0 Hz, p-CH(PPh₃)), 7.43 (td, 4H, $^3J_{H-H}$ = 7.5 Hz, $^4J_{P-H}$ = 3.0 Hz, m-CH(Ph₂P)), 7.51-7.57 (m, 8H, p-CH(Ph₂P) et o-CH(PPh₃)), 7.73 (ttt, 4H, $^3J_{H-H}$ = 7.5 Hz, $^4J_{H-H}$ = 1.5 Hz, $^4J_{P-H}$ = 11.5 Hz, p-CH(Ph₂P)) ppm.

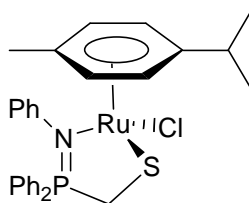
RMN¹³C (CD₂Cl₂, 75.5 MHz): δ = 29.5 (dd, $^1J_{P-C}$ = 85.0 Hz, $^3J_{P-C}$ = 4.5 Hz, PCH₂), 123.3 (s, p-CH(NPh)), 128.5 (d, $^1J_{P-C}$ = 86.0 Hz, C^{IV}(PPh₂)), 129.0 (s, m-CH(NPh)), 129.4 (d, $^3J_{P-C}$ = 11.0 Hz, m-CH(PPh₃)), 130.1 (dd, $^3J_{P-C}$ = 10.5 Hz, $^4J_{P-C}$ = 1.0 Hz, o-CH(NPh)), 130.3 (d, $^3J_{P-C}$ = 11.5 Hz, m-CH(PPh₂)), 131.9 (d, $^1J_{P-C}$ = 53.5 Hz, C^{IV}(PPh₃)), 132.2 (d, $^2J_{P-C}$ = 2.5 Hz, p-CH(PPh₃)), 134.4 (d, $^4J_{P-C}$ = 2.5 Hz, p-CH(PPh₂)), 134.9 (d, $^2J_{P-C}$ = 9.0 Hz, o-CH(PPh₂)),

136.5 (d, $^2J_{P-C} = 11.0$ Hz, $o\text{-CH}(\text{PPh}_3)$) 149.6 (dd, $^2J_{P-C} = 3.0$ Hz, $^3J_{P-C} = 1.5$ Hz, $\underline{C}^{IV}(\text{NPh})$) ppm.

Analyse élémentaire pour $[\text{C}_{37}\text{H}_{32}\text{ClNPdP}_2\text{S}]$ (726.54 g mol $^{-1}$) : calculé : C, 61.17; H, 4.44; N 1.93; trouvé : C, 61.03, H, 4.364, N, 2.02

Synthèse de **29** :

2 mL de THF est ajouté au mélange du dimère dichloro(p-cymène)ruthénium(II) $[\text{RuCl}_2(\text{p-cymène})]_2$ (0.38 mmol, 23.2 mg) et de **26** (0.38 mmol, 23.2 mg) à température ambiante ; la solution devient immédiatement rouge. Après 2 h d'agitation à température ambiante, le solvant est évaporé sous vide. Le résidu est dissous dans du dichlorométhane (3 mL) qui permet la précipitation des sels de lithium qui sont alors éliminés par filtration. Le complexe **29** est isolé sous forme d'un solide rouge (34 mg, 76%) après lavage avec de l'hexane (3 mL).



29

RMN^{31}P (THF- d^8 , 121.5 MHz): $\delta = +36.9$ ppm

RMN^1H (THF- d^8 , 300 MHz) : $\delta = 1.15$ (d, 6H, $^3J_{H-H} = 7.0$ Hz, $\text{C}(\underline{\text{CH}}_3)_2$), 1.99 (s, 3H, $\underline{\text{CH}}_3$), 2.67 (d, 1H, $^3J_{H-H} = 13.0$ Hz, PCH_2), 2.80 (sept., 1H, $^3J_{H-H} = 7.0$ Hz, $\underline{\text{CH}}(\text{CH}_3)_2$), 4.12 (vt, 1H, $^3J_{H-H} = ^2J_{P-H} = 13.0$ Hz, PCH_2), 4.64 (d, 1H, $^3J_{H-H} = 5.5$ Hz, $\underline{\text{CH}}(p\text{-cymène})$), 4.76 (d, 2H, $^3J_{H-H} = 5.5$ Hz, $\underline{\text{CH}}(p\text{-cymène})$), 4.90 (d, 1H, $^3J_{H-H} = 5.5$ Hz, $\underline{\text{CH}}(p\text{-cymène})$), 6.64 (vtd, 1H, $^3J_{H-H} = 7.5$ Hz, $^4J_{H-H} = 0.5$ Hz, $p\text{-CH}(\text{NPh})$), 6.85 (t, 2H, $^3J_{H-H} = 7.5$ Hz, $o\text{-CH}(\text{PPh}_2)$), 7.18 (m, 2H, $m\text{-CH}(\text{PPh}_2)$), 7.25 (t, 1H, $^3J_{H-H} = 7.0$ Hz, $p\text{-CH}(\text{PPh}_2)$), 7.38 (d, 2H, $^3J_{H-H} = 7.5$ Hz, $m\text{-CH}(\text{NPh})$), 7.52 (td, 4H, $^3J_{H-H} = 7.0$ Hz, $^3J_{P-H} = 11.5$ Hz, $o\text{-CH}(\text{PPh}_2)$), 7.57 (d, 1H, $^3J_{H-H} = 7.0$ Hz, $p\text{-CH}(\text{Ph}_2\text{P})$), 7.82 (dd, 2H, $^3J_{H-H} = 7.0$ Hz, $^3J_{P-H} = 10.0$ Hz, $m\text{-CH}(\text{Ph}_2\text{P})$) ppm.

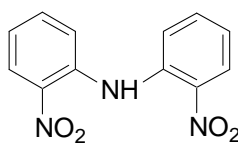
RMN^{13}C (THF- d^8 , 75.5 MHz): $\delta = 14.0$ (s, $\underline{\text{CH}}_3$), 18.3, 18.5 (s, $\text{CH}(\underline{\text{CH}}_3)_2$), 27.07 (s, $\underline{\text{CH}}(\text{CH}_3)_2$), 28.8 (d, $^1J_{P-C} = 84.0$ Hz, PCH_2), 73.2, 79.2, 79.3, 80.8 (s, $\underline{\text{CH}}(p\text{-cymène})$), 90.9, 99.0 (s, $\underline{C}^{IV}(p\text{-cymène})$), 118.3 (d, $J_{P-C} = 2.0$ Hz, $p\text{-CH}(\text{NPh})$), 124.0 (d, $J_{P-C} = 1.0$ Hz, $\underline{\text{CH}}(\text{NPh})$), 124.4 (d, $J_{P-C} = 9.0$ Hz, $\underline{\text{CH}}(\text{PPh}_2)$), 124.6 (d, $J_{P-C} = 11.5$ Hz, $\underline{\text{CH}}(\text{PPh}_2)$), 125.3 (d, $J_{P-C} = 7.0$ Hz, $\underline{\text{CH}}(\text{NPh})$), 126.1 (d, $^1J_{P-C} = 89.0$ Hz, $\underline{C}^{IV}(\text{PPh}_2)$), 127.9 (s, $\underline{\text{CH}}(\text{PPh}_2)$), 128.4 (s, $\underline{\text{CH}}(\text{PPh}_2)$), 129.8 (d, $J_{P-C} = 9.0$ Hz, $\underline{\text{CH}}(\text{PPh}_2)$), 130.1 (d, $J_{P-C} = 9.0$ Hz, $\underline{\text{CH}}(\text{PPh}_2)$) 151.2 (s, $\underline{C}^{IV}(\text{NPh})$) ppm.

Analyse élémentaire pour [C₂₉H₃₁ClNPRuS] (593.12 g mol⁻¹) : calculé : C, 58.72; H, 5.27; N 2.36; trouvé : C, 58.61, H, 5.20, N, 2.21

B.2.2. Chapitre 2

Synthèse de **30**: Cette synthèse a été adaptée par rapport à celle de la littérature.²²

Un mélange d'*o*-nitroaniline (0.025 mmol, 3.45 g), d'*o*-iodonitrobenzene (0.025 mmol, 6.225 g), 0.66 équivalent de carbonate de sodium Na₂CO₃ (0.0165 mmol, 1.75 g) et une petite quantité de chlorure de cuivre CuCl est mis à chauffer à 200°C pendant une nuit. Le milieu réactionnel est refroidi à température ambiante et de l'eau bouillante (5x30 mL) est ajoutée au résidu pour éliminer les sels inorganiques. Le résidu marron-noir insoluble est ensuite extrait avec du chloroforme (5x30 mL). La solution est lavée avec de l'eau (3x15 mL) puis avec une solution saturée de NaCl (2x20 mL). La phase organique est séchée sur Na₂SO₄ et après filtration, est évaporée sur évaporateur rotatif. Le solide marron-orange résultant est purifié par chromatographie sur colonne de silice (éluant : CH₂Cl₂), **30** (2, 2'-dinitrodiphénylamine) est isolé sous forme d'un solide orange après évaporation des fractions récoltées (3.34 g, 52%).



30

RMN¹H (CDCl₃, 300 MHz): δ = 7.09 (t, ³J_{H-H} = 8.5 Hz, 2H, NO₂CHCH(CH)₂NH), 7.55 (m, 4H, NO₂(CH)₂CHCHNH), 8.20 (d, ³J_{H-H} = 8.5 Hz, 2H, NO₂CH(CH)₃NH) (le signal de NH n'est pas visible) ppm.

RMN¹³C (CDCl₃, 75.5 MHz): δ = 119.7 (NO₂(CH)₃CHNH), 121.8 (NO₂CHCH(CH)₂NH), 126.7 (NO₂CH(CH)₃NH), 134.8 (NO₂(CH)₂CHCHNH), 137.1 (C^{IV}/NO₂), 138.5 (C^{IV}/NH) ppm.

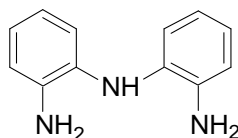
Melting point = 170 °C (en accord avec la publication)

²² D. Chen, A. E. Martell, Y. Sun, *Inorg. Chem.*, **1989**, 28, 2647

Synthèse de **31:** Cette synthèse a été adaptée par rapport à celle de la littérature.²³

40 mL de THF sont ajoutés à un mélange de 2, 2'-dinitrodiphénylamine **30** (5 mmol, 1.3 g), de zinc en poudre (61 mmol, 4 g) et de chlorure d'ammonium NH₄Cl (45 mmol, 2.4 g). Le mélange est mené à reflux pendant 24h; la solution initialement orange devient jaune pâle. Le milieu réactionnel est refroidi à température ambiante et filtré sur un lit de cérite sous atmosphère d'azote et à l'abri de la lumière.

Après évaporation du THF, le solide résiduel est lavé avec l'éther diéthylique (2x10 mL). Après filtration sous N₂ et séchage sous vide, **31** est isolé sous forme d'un solide beige (852mg, 86%).



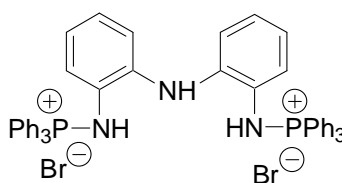
31

RMN¹H (CDCl₃, 300 MHz): δ = 3.64 (br s, 4H, NH₂), 5.01 (br s, 1H, NH), 6.77 (m, 6H, NH₂CHCHCHCHNH), 6.92 (m, 2H, NH₂(CH)₃CHNH) ppm.

RMN¹³C (CDCl₃, 75.5 MHz): δ = 116.4 (NH₂(CH)₃CHNH), 119.7 (NH₂CH(CH)₃NH), 120.1 (NH₂(CH)₂CHCHNH), 123.2 (NH₂CHCH(CH)₂NH), 131.0 (C^{IV}/(NH₂)), 138.3 (C^{IV}/NH) ppm.

Synthèse de **32:**

Le dibrome (2.4 mmol, 123 μ L) est ajouté à une solution de PPh₃ (2.4 mmol, 628.8 mg) dans le dichloromethane CH₂Cl₂ (20 mL) à -78°C. Le milieu réactionnel est ensuite ramené à température ambiante pour donner une solution jaune pâle. Puis le milieu réactionnel est refroidi à nouveau et une solution de DABCO (1.2mmol, 134.6mg) et du 2, 2'-diaminodiphénylamine **31** (1.2mmol, 228.8mg) dans le CH₂Cl₂ (10mL). Le milieu devient mauve et un précipité se forme (sels ammonium du DABCO). Après filtration sous N₂, le solvant est évaporé sous vide et le résidu est lavé l'éther diéthylique (15 mL). Après filtration, **32** est isolé sous forme d'un solide mauve après séchage sous vide (989 mg, 99%).



32

²³ R. R. Schrock, J. Lee, L. C. Liang, W. M. Davis, *Inorg. Chim. Acta*, **1998**, 270, 353

RMN³¹P (CDCl₃, 121.5 MHz): $\delta = +37.9$ ppm.

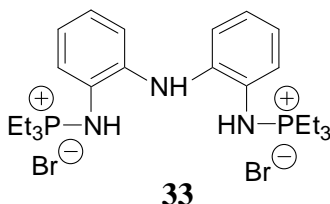
RMN¹H (CDCl₃, 300 MHz): $\delta = 1.65$ (bs, 2H, NH-PPh₃), 6.36 (d, $^3J_{\text{H-H}} = 7.5$ Hz, 2H, PPh₃NH(CH)₃CHNH), 6.70 (t, $^3J_{\text{H-H}} = 7.5$ Hz, 2H, PPh₃NHCHCHCH(CH)₂NH), 6.88 (t, $^3J_{\text{H-H}} = 7.5$ Hz, PPh₃NH(CH)₂CHCHNH), 7.07 (d, $^3J_{\text{H-H}} = 7.5$ Hz, PPh₃NHCHCH(CH)₃NH), 7.66 (m, 30H, PPh₃), 9.37 (bs, 1H, NH) ppm.

RMN¹³C (CDCl₃, 75.5 MHz): $\delta = 119.7$ (s, PPh₃NH(CH)₃CHNH), 120.0 (d, $^1J_{\text{P-C}} = 102.5$ Hz, C^{IV}(PPh₃)), 121.9 (s, PPh₃NHCHCHCH(CH)₂NH), 126.2 (d, $^3J_{\text{P-C}} = 3.0$ Hz, C^{IV}/NH), 127.4 (s, PPh₃NH(CH)₂CHCHNH), 127.8 (d, $^3J_{\text{P-C}} = 3.5$ Hz, PPh₃NHCH(CH)₃NH), 129.8 (d, $^2J_{\text{P-C}} = 13.0$ Hz, *o*-CH(PPh₃)), 134.1 (d, $^3J_{\text{P-C}} = 11.0$ Hz, *m*-CH(PPh₃)), 135.0 (d, $^4J_{\text{P-C}} = 3.0$ Hz, *p*-CH(PPh₃)), 139.1 (d, $^2J_{\text{P-C}} = 6.0$ Hz, C^{IV}/NHPPH₃) ppm.

Analyse élémentaire pour [C₄₈H₄₁Br₂N₃P₂] (590.33 g mol⁻¹): calculé : C, 65.39; H, 4.69; N, 4.77 trouvé : C, 68.35, H, 4.55, N, 4.70

Synthèse de **33**:

Le dibrome (3.373 mmol, 173 μ L) est ajouté à une solution de PEt₃ (3.373 mmol, 398.6 mg, 497 μ L) dans le dichloromethane CH₂Cl₂ (20 mL) à -78°C. Le milieu réactionnel est ensuite ramené à température ambiante pour donner une solution jaune pâle. La réaction est suivie en RMN du phosphore ; un singulet à +101.9 ppm correspondant au bromure de triéthylphosphonium est observé. Puis le milieu réactionnel est refroidi à -78°C et une solution de DABCO (1.686 mol, 189.2 mg) et du 2, 2'-diaminodiphénylamine **31** (1.686 mmol, 335.6 mg) dans le CH₂Cl₂ (10 mL) est additionnée. Le milieu devient mauve et un précipité se forme (sels d'ammonium). Après filtration sous N₂, le solvant est évaporé sous vide et le résidu est précipité avec de l'éther diéthylique (15 mL). Après filtration, **33** est isolé sous forme d'un solide mauve après séchage sous vide (979 mg, 98%).



RMN³¹P (CDCl₃, 121.5 MHz): $\delta = +63.2$ ppm.

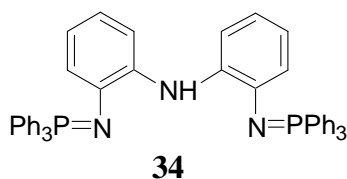
RMN¹H (CDCl₃, 300 MHz): δ = 1.16 (dt, ³J_{H-H} = 7.5 Hz, ³J_{P-H} = 19.0 Hz, 18H, CH₃(Et)), 2.47 (dq, ³J_{H-H} = 7.5 Hz, ²J_{P-H} = 12.0 Hz, 12H, CH₂(Et)), 6.90 (m, 2H, PEt₃NHCH(CH)₃NH), 7.09 (m, 4H, PEt₃NHCHCHCHCHNH), 7.53 (d, ³J_{H-H} = 8.0 Hz, 2H, PEt₃NH(CH)₃CHNH) ppm.

RMN¹³C (CDCl₃, 75.5 MHz): δ = 5.4 (d, ²J_{P-C} = 5.0 Hz, CH₃(Et)), 15.5 (d, ¹J_{P-C} = 58.0 Hz, CH₂(Et)), 120.1 (s, PEt₃NHCH(CH)₃NH), 122.6 (s, PEt₃NHCHCH(CH)₂NH), 124.7 (s, PEt₃NH(CH)₃CHNH), 126.8 (s, PEt₃NH(CH)₂CHCHNH), 127.3 (d, ³J_{P-C} = 2.5 Hz, C^{IV}/NH), 138.0 (d, ²J_{P-C} = 5.0 Hz, C^{IV}/NHPEt₃) ppm.

Analyse élémentaire pour [C₂₄H₃₈Br₂N₃P₂] (590.33 g mol⁻¹): calculé : C, 48.83; H, 6.49; N 7.12 trouvé : C, 48.85, H, 6.45, N, 7.11

Synthèse de **34**:

Deux équivalents de MeLi (0.1 mmol, 62.5 μ L) est ajouté à une suspension de **32** (0.05 mmol, 44 mg) dans le THF (4 mL) refroidi à -78°C. La solution devient marron. Après 15 minutes d'agitation à température ambiante, le solvant est évaporé sous vide et du toluène (4 mL) est ajouté pour faire précipiter les sels LiBr. Après filtration sous N₂ et évaporation du solvant, le solide résiduel est lavé avec de l'hexane (4 mL). **34** est isolé sous forme d'un solide marron clair après séchage sous vide (30 mg, 75%).



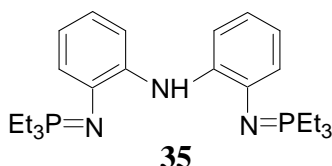
RMN³¹P (THF-d₈, 121.5 MHz): δ = +2.15 ppm.

RMN¹H (THF-d₈, 300 MHz): δ = 6.39 (t, ³J_{H-H} = 7.5 Hz, 2H, PPh₃N(CH)₂CHCHNH), 6.57 (d, ³J_{H-H} = 7.5 Hz, 2H, PPh₃NCHCH(CH)₃NH), 6.66 (t, ³J_{H-H} = 7.5 Hz, 2H, PPh₃NCHCHCH(CH)₂NH), 7.41 (m, 12H, *m*-CH(PPh₃)), 7.54 (m, 8H, *p*-CH(PPh₃) et PPh₃NH(CH)₃CHNH), 8.01 (dd, ³J_{P-H} = 12.0 Hz, ³J_{H-H} = 8.0 Hz, 12H, *o*-CH(PPh₃)), 8.84 (s, 1H, NH) ppm.

RMN¹³C (THF-d₈, 75.5 MHz): δ = 113.9 (s, PPh₃NH(CH)₃CHNH), 118.5 (s, PPh₃NCHCH(CH)₂NH), 118.9 (s, PPh₃N(CH)₂CHCHNH), 121.1 (d, ³J_{P-C} = 10.5 Hz, PPh₃NCH(CH)₃NH), 129.7 (d, ³J_{P-C} = 12.0 Hz, *m*-CH(PPh₃)), 132.6 (d, ⁴J_{P-C} = 3.0 Hz, *p*-CH(PPh₃)), 133.1 (d, ¹J_{P-C} = 99.0 Hz, C^{IV}(PPh₃)), 134.2 (d, ²J_{P-C} = 10.0 Hz, *o*-CH(PPh₃)), 139.7 (s, C^{IV}/N=PPh₃), 141.05 (s, C^{IV}/NH) ppm.

Synthèse de 35:

Du THF (4mL) est ajouté à un mélange de 2 équivalents de KHMDS (0.226 mmol, 45 mg) et de **33** (0.113 mmol, 67 mg) refroidi à -78°C. La solution devient marron. Après 15 minutes d'agitation à température ambiante, les sels KBr sont enlevés par filtration sous N₂. Après évaporation du solvant, le solide résiduel est lavé avec de l'hexane (4 mL). **35** est isolé sous forme d'un solide marron clair après séchage sous vide (40 mg, 82%).



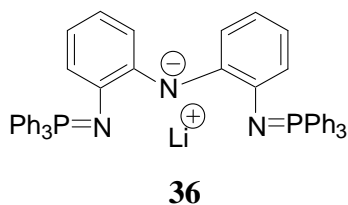
RMN³¹P (C₆D₆, 121.5 MHz): $\delta = +21.26$ ppm.

RMN¹H (C₆D₆, 300 MHz): $\delta = 0.85$ (dt, $^3J_{\text{H-H}} = 7.5$ Hz, $^3J_{\text{P-H}} = 16.0$ Hz, 18H, CH₃(Et)), 1.34 (dq, $^3J_{\text{H-H}} = 7.5$ Hz, $^2J_{\text{P-H}} = 11.5$ Hz, 12H, CH₂(Et)), 6.76 (dt, $^3J_{\text{H-H}} = 7.5$ Hz, $^4J_{\text{P-H}} = ^5J_{\text{H-NH}} = 2.0$ Hz, 2H, PEt₃NCH(CH)₃NH), 6.92 (m, 4H, PEt₃NCHCHCHCHNH), 7.85 (dt, $^3J_{\text{H-H}} = 7.5$ Hz, $^5J_{\text{P-H}} = ^4J_{\text{H-NH}} = 2.0$ Hz, 2H, PEt₃N(CH)₃CHNH), 8.48 (s, 1H, NH) ppm.

RMN¹³C (C₆D₆, 75.5 MHz): $\delta = 6.5$ (d, $^2J_{\text{P-C}} = 5.0$ Hz, CH₃(Et)), 18.9 (d, $^1J_{\text{P-C}} = 63.5$ Hz, CH₂(Et)), 113.6 (s, PEt₃N(CH)₃CHNH), 118.2 (d, $^4J_{\text{P-C}} = 1.5$ Hz, PEt₃NCHCH(CH)₂NH), 118.6 (s, PEt₃N(CH)₂CHCHNH), 120.7 (d, $^3J_{\text{P-C}} = 8.5$ Hz, PEt₃NCH(CH)₃NH), 139.4 (d, $^2J_{\text{P-C}} = 16.0$ Hz, C^{IV}/N=PEt₃), 141.7 (d, $^3J_{\text{P-C}} = 2.0$ Hz, C^{IV}/NH) ppm.

Synthèse de 36:

Trois équivalents de MeLi (0.15 mmol, 94 μ L) sont ajoutés à une suspension de **32** (0.05 mmol, 44 mg) dans le THF (4 mL) refroidi à -78°C. La solution devient marron-rouge. Après 15 minutes d'agitation à température ambiante, le solvant est évaporé sous vide et du toluène (4 mL) est ajouté pour faire précipiter les sels LiBr. Après filtration sous N₂ et évaporation du solvant, le solide résiduel est lavé avec de l'hexane (4 mL). **36** est isolé sous forme d'un solide rouge après séchage sous vide (20 mg, 55%).



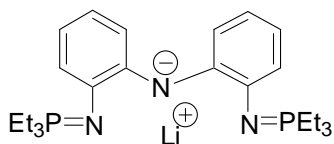
RMN³¹P (THF d⁸, 121.5 MHz): $\delta = +13.5$ ppm.

RMN¹H (THFd⁸, 300 MHz): δ = 5.58 (t, $^3J_{H-H}$ = 7.0 Hz, 2H, PPh₃N(CH)₂CHCHN), 6.03 (m, 4H, PPh₃NCHCHCHCHN), 6.62 (d, $^3J_{H-H}$ = 7.0 Hz, 2H, PPh₃NCH(CH)₃N), 7.24 (m, 18H, *m*-et *p*-CH(PPh₃), 7.54 (dd, $^3J_{P-H}$ = 12.0 Hz, $^3J_{H-H}$ = 7.0 Hz, 12H, *o*-CH(PPh₃)) ppm.

RMN¹³C (THFd⁸, 75.5 MHz): δ = 112.3 (s, PPh₃N(CH)₂CHCHN), 118.5 (s, PPh₃N(CH)₃CHN), 120.6 (s, PPh₃NCHCH(CH)₂N), 121.1 (d, $^3J_{P-C}$ = 13.0 Hz, PPh₃NCH(CH)₃N), 128.02 (d, $^3J_{P-C}$ = 12.0 Hz, *m*-CH(PPh₃), 130.6 (d, $^1J_{P-C}$ = 98.0 Hz, C^{IV}(PPh₃), 131.09 (d, $^4J_{P-C}$ = 2.5 Hz, *p*-CH(PPh₃), 133.4 (d, $^2J_{P-C}$ = 9.5 Hz, *o*-CH(PPh₃), 143.2 (d, $^3J_{P-C}$ = 3.0 Hz, C^{IV}/N), 157.1 (d, $^2J_{P-C}$ = 22.0 Hz, C^{IV}/N=PPh₃) ppm.

Synthèse de **37**:

Trois équivalents de MeLi (0.30 mmol, 188 μ L) sont ajoutés à une suspension de **33** (0.10 mmol, 0.60 mg) dans le THF (4 mL) refroidi à -78°C. La solution devient marron-rouge. Après 15 minutes d'agitation à température ambiante, le solvant est évaporé sous vide et du toluène (5 mL) est ajouté pour faire précipiter les sels LiBr. Après filtration sous N₂ et évaporation du solvant, le solide résiduel est lavé avec de l'hexane (5 mL). **37** est isolé sous forme d'un solide rouge après séchage sous vide (40 mg, 91%).



37

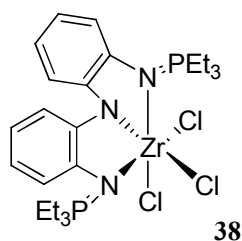
RMN³¹P (C₆D₆, 121.5 MHz): δ = +31.5 ppm.

RMN¹H (C₆D₆, 300 MHz): δ = 0.73 (dt, $^3J_{H-H}$ = 7.5 Hz, $^3J_{P-H}$ = 16.0 Hz, 18H, CH₃(Et)), 1.36 (dq, $^3J_{H-H}$ = 7.5 Hz, $^2J_{P-H}$ = 15.0 Hz, 6H, CH₂(Et)), 1.88 (dq, $^3J_{H-H}$ = 7.5 Hz, $^2J_{P-H}$ = 15.0 Hz, 6H, CH₂(Et)), 6.45 (d, $^3J_{H-H}$ = 8.0 Hz, 2H, PEt₃NCH(CH)₃N), 6.51 (t, $^3J_{H-H}$ = 8.0 Hz, 2H, PEt₃N(CH)₂CHCHN), 6.76 (t, $^3J_{H-H}$ = 8.0 Hz, 2H, PEt₃NCHCH(CH)₂N), 7.53 (d, $^3J_{H-H}$ = 8.0 Hz, 2H, PEt₃N(CH)₃CHN) ppm.

RMN¹³C (C₆D₆, 75.5 MHz): δ = 6.9 (d, $^2J_{P-C}$ = 3.5 Hz, CH₃(Et)), 17.2 (d, $^1J_{P-C}$ = 61.5 Hz, CH₂(Et)), 113.4 (s, PEt₃N(CH)₃CHN), 118.3 (s, PEt₃NCHCH(CH)₂N), 120.0 (d, $^3J_{P-C}$ = 8.5 Hz, PEt₃NCH(CH)₃N), 120.0 (d, $^4J_{P-C}$ = 3.0 Hz, PEt₃N(CH)₂CHCHN), 139.4 (d, $^2J_{P-C}$ = 16.0 Hz, C^{IV}/N=PEt₃), 141.7 (s, C^{IV}/NH) ppm.

Synthèse de 38:

Du THF (4 mL) est ajouté à un mélange de 2 équivalents de KHMDS (0.1686 mmol, 34 mg) et de **33** (0.0843 mmol, 50 mg) refroidi à -78°C. La solution devient marron. Après 15 minutes d'agitation à température ambiante, les sels KBr sont enlevés par filtration sous N₂. Le filtrat est ensuite refroidi à -78°C et un équivalent de MeLi (0.0843 mmol, 53 µL) est ajouté. La solution devient rouge et la formation du lithien est vérifiée en RMN du phosphore (un singulet à +31.2 ppm). Un équivalent de ZrCl₄(THF)₂ (0.0843 mmol, 31.8 mg) est alors ajouté au milieu réactionnel. La solution devient marron. Après évaporation du solvant, du dichlorométhane (4 mL) est ajouté pour précipiter les sels de lithium qui sont alors enlevés par filtration. Après évaporation du dichlorométhane, le solide résiduel est lavé avec de l'hexane (4 mL). **38** est isolé sous forme d'un solide marron clair après séchage sous vide (53 mg, 57%).



RMN³¹P (CD₂Cl₂, 121.5 MHz): δ = +52.08 ppm.

RMN¹H (CD₂Cl₂, 300 MHz): δ = 1.12 (dt, ³J_{H-H} = 7.5 Hz, ³J_{P-H} = 18.0 Hz, 18H, CH₃(Et)), 2.17 (m, 6H, CH₂(Et)), 2.46 (dq, ³J_{H-H} = 7.0 Hz, ²J_{P-H} = 11.5 Hz, 6H, CH₂(Et)), 6.67 (m, 2H, PET₃NCH(CH)₃N), 6.88 (m, 4H, PET₃NCHCHCHCHN), 7.08 (m, 2H, PET₃N(CH)₃CHN) ppm.

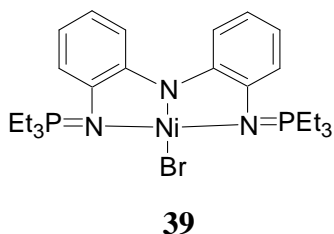
RMN¹³C (CD₂Cl₂, 75.5 MHz): δ = 5.8 (d, ²J_{P-C} = 4.0 Hz, CH₃(Et)), 16.02 (d, ¹J_{P-C} = 59.5 Hz, CH₂(Et)), 113.12 (s, PET₃N(CH)₃CHN), 117.5 (s, PET₃NCHCH(CH)₂N), 119.9 (s, PET₃N(CH)₂CHCHN), 122.2 (s, PET₃NCH(CH)₃N), 140.6 (d, ²J_{P-C} = 3.5 Hz, C^{IV}/N=PEt₃), 142.5 (s, C^{IV}/NH) ppm.

Analyse élémentaire pour [C₂₄H₃₈Cl₃N₃P₂Zr] (628.12 g mol⁻¹) calculé : C, 45.89; H, 6.10; N 6.69 trouvé : C, 45.85, H, 6.05, N, 6.59

Synthèse de 39:

3 équivalents de MeLi (0.30 mmol, 188 µL) sont ajoutés à une suspension de **33** (0.10 mmol, 60 mg) dans le THF (4 mL) refroidi à -78°C. La solution devient marron-rouge avec remontée

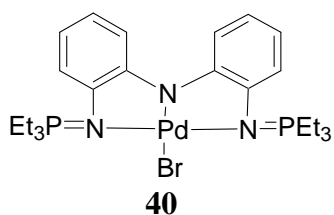
à la température ambiante. La formation du lithien est vérifiée en RMN du phosphore (un singulet à +31.2 ppm). Puis, un équivalent de $\text{NiBr}_2(\text{DME})$ (0.10 mmol, 30.8 mg) est ajouté au milieu réactionnel. La solution devient verte. Après évaporation du THF, du dichlorométhane est ajouté pour précipiter les sels de lithium qui sont alors éliminés par filtration. **39** est isolé sous forme d'un solide vert (32.4 mg, 57%).



Analyse élémentaire pour $[\text{C}_{24}\text{H}_{38}\text{BrN}_3\text{NiP}_2]$ (569.12 g mol⁻¹): calculé : C, 50.65; H, 6.73; N 7.38 trouvé : C, 50.57, H, 6.62, N, 7.31

Synthèse de **40**:

Trois équivalents de MeLi (0.252 mmol, 158 μL) sont ajoutés à une suspension de **33** (0.084 mmol, 50 mg) dans le THF (3 mL) refroidi à -78°C. La solution devient marron-rouge avec remontée à la température ambiante. La formation du lithien est vérifiée en RMN du phosphore (un singulet à +31.5 ppm). Puis, une solution de $[\text{PdCl}_2(\text{SMe}_2)_2]$ (0.084 mmol, 25.4 mg) dans le THF (2 mL) est ajoutée au milieu réactionnel. La solution devient bleue puis un précipité bleu se forme. Après filtration sous N_2 , lavage avec de l'hexane et séchage sous vide, **40** est isolé sous forme d'un solide bleu (39.5 mg, 82%).



RMN³¹P (C_6D_6 , 121.5 MHz): $\delta = +53.8$ ppm.

RMN¹H (C_6D_6 , 300 MHz): $\delta = 0.675$ (dt, $^3J_{\text{H-H}} = 7.5$ Hz, $^3J_{\text{P-H}} = 17.5$ Hz, 18H, $\text{CH}_3(\text{Et})$), 1.89 (dq, $^3J_{\text{H-H}} = 7.5$ Hz, $^2J_{\text{P-H}} = 12.0$ Hz, 6H, $\text{CH}_2(\text{Et})$), 6.44 (m, 4H, $\text{PEt}_3\text{NCHCH}(\text{CH})_2\text{N}$), 6.87 (t, 2H, $^3J_{\text{H-H}} = 8.0$ Hz, $\text{PEt}_3\text{NCHCH}(\text{CH})_2\text{N}$), 7.58 (d, $^3J_{\text{H-H}} = 8.0$ Hz, 2H, $\text{PEt}_3\text{N}(\text{CH})_3\text{CHN}$) ppm.

RMN¹³C (C_6D_6 , 75.5 MHz): $\delta = 5.93$ (d, $^2J_{\text{P-C}} = 4.5$ Hz, $\text{CH}_3(\text{Et})$), 18.7 (d, $^1J_{\text{P-C}} = 4.5$ Hz, $\text{CH}_2(\text{Et})$), 111.63 (s, $\text{PEt}_3\text{N}(\text{CH})_3\text{CHN}$), 114.35 (d, $^4J_{\text{P-C}} = 1.0$ Hz, $\text{PEt}_3\text{NCHCH}(\text{CH})_2\text{N}$),

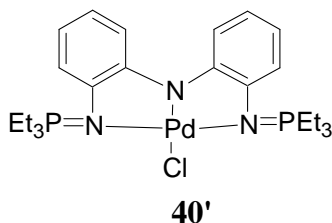
121.6 (d, $^3J_{P-C} = 4.0$ Hz, $PEt_3N\text{CH}(\text{CH})_3N$), 121.85 (s, $PEt_3N(\text{CH})_2\text{CHCHN}$), 148.7 (d, $^3J_{P-C} = 5.0$ Hz, C^{IV}/N), 150.26 (d, $^2J_{P-C} = 9.0$ Hz, $C^{IV}/NPEt_3$) ppm.

Analyse élémentaire pour $[C_{24}H_{38}BrN_3PdP_2]$ (616.85 g mol⁻¹) : calculé : C, 46.73; H, 6.21; N 6.81 trouvé : C, 46.55, H, 6.19, N, 6.53

Synthèse de **40'**:

Du THF (4mL) est ajouté à un mélange de 2 équivalents de KHMDS (0.168 mmol, 34 mg) et de **33** (0.084 mmol, 50 mg) refroidi à -78°C. La solution devient marron. Après 15 minutes d'agitation à température ambiante, les sels KBr sont enlevés par filtration sous N₂. Le filtrat est ensuite refroidi à -78°C et un équivalent de MeLi (0.084 mmol, 53 µL) est ajouté. La solution devient rouge et la formation du lithien est vérifiée en RMN du phosphore (un singulet à +31.5 ppm). Puis, une solution de $[PdCl_2(SMe_2)_2]$ (0.227mmol, 34.2mg) dans le THF (3mL) est ajoutée au milieu réactionnel. La solution devient bleue. Après évaporation du solvant, du dichlorométhane (4 mL) est ajouté pour précipiter les sels de lithium qui sont alors enlevés par filtration. Après évaporation du dichlorométhane, le solide résiduel est lavé avec de l'hexane (4mL). **40'** est isolé sous forme d'un solide marron clair après séchage sous vide (36 mg, 75%).

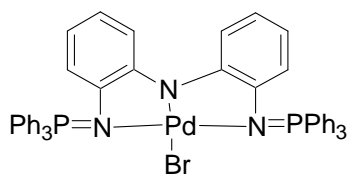
Les analyses des spectres RMN sont similaires à ceux du complexe **40**.



Analyse élémentaire pour $[C_{24}H_{38}ClN_3PdP_2]$ (572.4 g mol⁻¹) : calculé : C, 50.36; H, 6.69; N 7.34 trouvé : C, 50.31, H, 6.61, N, 7.33

Synthèse de **41**:

Trois équivalents de MeLi (0.340 mmol, 213 µL) est ajouté à une suspension de **32** (0.1135 mmol, 100 mg) dans le THF (6 mL) refroidi à -78°C. La solution devient marron-rouge avec remontée à la température ambiante. La formation du lithien est vérifiée en RMN du phosphore (un singulet à +24.8 ppm). Puis, une solution de $[PdCl_2(SMe_2)_2]$ (0.1135 mmol, 34.2 mg) dans le THF (3mL) est ajoutée au milieu réactionnel. La solution devient verte puis un précipité vert se forme. Après filtration sous N₂, lavage avec de l'éther diéthylique et séchage sous vide, **41** est isolé sous forme d'un solide vert (79.1 mg, 77%).



41

RMN³¹P (CDCl₃, 121.5 MHz): δ = +25.8 ppm.

RMN¹H (CDCl₃, 300 MHz): δ = 5.94 (m, 4H, PPh₃N(CH)₂CHCHN), 6.58 (t, ³J_{H-H} = 7.5 Hz, 2H, PPh₃NCHCH(CH)₂N), 7.44 (m, 14H, *m*-CH(PPh₃) et PPh₃NCH(CH)₃N), 7.62 (m, 6H, *p*-CH(PPh₃), 8.00 (m, 12H, *o*-CH(PPh₃) ppm.

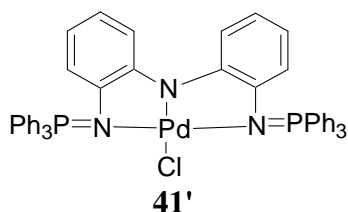
RMN¹³C (CDCl₃, 75.5 MHz): δ = 119.7(s, PPh₃N(CH)₃CHN), 120.0 (d, ¹J_{P-C} = 102.5 Hz, C^{IV}(PPh₃)), 121.9 (s, PPh₃NCHCH(CH)₂N), 126.2 (d, ³J_{P-C} = 3.0 Hz, C^{IV}/N), 127.4 (s, PPh₃N(CH)₂CHCHN), 127.8 (d, ³J_{P-C} = 3.5 Hz, PPh₃NCH(CH)₃N), 129.8 (d, ²J_{P-C} = 13.0 Hz, *o*-CH(PPh₃)), 134.1 (d, ³J_{P-C} = 11.0 Hz, *m*-CH(PPh₃)), 135.0 (d, ⁴J_{P-C} = 3.0 Hz, *p*-CH(PPh₃)), 139.1 (d, ²J_{P-C} = 6.0 Hz, C^{IV}/NPPH₃) ppm.

Analyse élémentaire pour [C₄₈H₃₈BrN₃PdP₂] (905.11 g mol⁻¹): calculé : C, 63.70; H, 4.23; N 4.64 trouvé : C, 63.65 ; H, 4.25, N, 4.61

Synthèse de 41':

Du THF (4mL) est ajouté à un mélange de 2 équivalents de KHMDS (0.168 mmol, 34 mg) et de **32** (0.084 mmol, 74 mg) refroidi à -78°C. La solution devient marron. Après 15 minutes d'agitation à température ambiante, les sels KBr sont enlevés par filtration sous N₂. Le filtrat est ensuite refroidi à -78°C et un équivalent de MeLi (0.084 mmol, 53 μ L) est ajouté. La solution devient rouge et la formation du lithien est vérifiée en RMN du phosphore (un singulet à +24.8 ppm). Puis, une solution de [PdCl₂(SMe₂)₂] (0.084 mmol, 25.4 mg) dans le THF (3 mL) est ajoutée au milieu réactionnel. La solution devient verte. Après évaporation du solvant, du dichlorométhane (4 mL) est ajouté pour précipiter les sels de lithium qui sont alors enlevés par filtration. Après évaporation du dichlorométhane, le solide résiduel est lavé avec de l'hexane (4 mL). **41'** est isolé sous forme d'un solide vert après séchage sous vide (54 mg, 75%).

Les analyses des spectres RMN sont similaires à ceux du complexe **41**.



41'

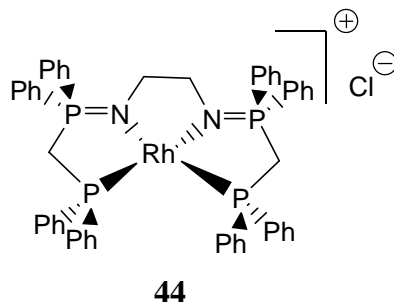
Analyse élémentaire pour $[\text{C}_{48}\text{H}_{38}\text{ClN}_3\text{PdP}_2]$ ($860.66 \text{ g mol}^{-1}$) : calculé : C, 66.99; H, 4.45; N 4.88 trouvé : C, 67.00 ; H, 4.40, N, 4.81

B.2.3. Chapitre 3

Les composés **42**-(HCl)₂ et **43** ont été préparés selon les procédures publiées dans la littérature.²⁴ Le composé **42**-(HBF₄)₂ a aussi été obtenu selon le procédé décrit pour **43**-(HCl)₂ en effectuant un traitement par une solution saturée de NaBF₄ en fin de réaction pour permettre l'échange de contre anion.

Synthèse de **44** :

Deux équivalents de MeLi (0.223 mmol, 140 μL) sont ajoutés à une suspension du sel aminophosphonium **42**-(HCl)₂ (0.111 mmol, 100 mg) dans le THF (5 mL) refroidie à -78°C. Le milieu réactionnel est agité à température ambiante pendant 15 minutes. Puis, le précurseur $[\text{Rh}(\text{COE})_2\text{Cl}]_2$ (0.056 mmol, 40 mg) ou $[\text{Rh}(\text{COD})\text{Cl}]_2$ (0.056 mmol, 27.6 mg) est ajouté à la solution. Rapidement, la solution devient jaune. Après chauffage à 60°C pendant 2h pour le $[\text{Rh}(\text{COE})_2\text{Cl}]_2$ et 5h pour $[\text{Rh}(\text{COD})\text{Cl}]_2$, les solvants sont évaporés sous vide et du dichlorométhane est ajouté pour y faire précipiter les sels LiCl. Après filtration et évaporation du dichlorométhane, le solide est lavé avec de l'éther de pétrole (3 x 10mL). Le complexe **44** est isolé sous forme d'un solide orange après séchage sous vide (90 mg, 84%).



RMN^{31}P (CD_2Cl_2 , 121.5 MHz) : $\delta = +37.8$ (dd, $^2J_{\text{P-P}} = 13.0 \text{ Hz}$, $^2J_{\text{Rh-P}} = 31.5 \text{ Hz}$, $\text{P}^{(\text{V})}$), +41.5 (ddd, $^2J_{\text{P-P}} = 12.5 \text{ Hz}$, $^2J_{\text{P-P}} = 19.0 \text{ Hz}$, $^1J_{\text{Rh-P}} = 170.0 \text{ Hz}$, $\text{P}^{(\text{III})}$) ppm.

RMN^1H (CD_2Cl_2 , 300 MHz) : $\delta = 3.20$ (t, 4H, $^3J_{\text{P-H}} = 4.5 \text{ Hz}$, N-CH₂), 3.53 (dd, 4H, $^2J_{\text{P-H}} = 3.5 \text{ Hz}$, $^2J_{\text{P-H}} = 8.5 \text{ Hz}$, PCH₂P), 6.94 (t, 4H, $^3J_{\text{H-H}} = 7.5 \text{ Hz}$, *p*-CH(Ph₂P^(III))), 7.07 (dd, 8H, $^4J_{\text{H-H}} = 7.5 \text{ Hz}$, $^3J_{\text{P-H}} = 8.5 \text{ Hz}$, *m*-CH(Ph₂P^(III))), 7.14 (dd, 8H, $^3J_{\text{H-H}} = 7.5 \text{ Hz}$, $^2J_{\text{P-H}} = 11.0 \text{ Hz}$, *o*-CH(Ph₂P^(III))), 7.34 (vtd, 12H, $^3J_{\text{H-H}} = 7.5 \text{ Hz}$, $J_{\text{P-H}} = 2.0 \text{ Hz}$, *p*-et *m*-CH(Ph₂P^(V))), 7.50 (dd, 8H, $^2J_{\text{P-H}} = 11.5 \text{ Hz}$, $^3J_{\text{H-H}} = 7.5 \text{ Hz}$, *o*-CH(Ph₂P^(V)) ppm.

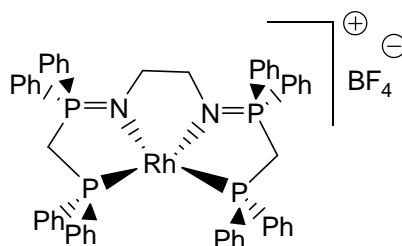
²⁴ A. Buchard, B. Komly, A. Auffrant, X. Le Goff, P. Le Floch *Organometallics*, **2008**, 27, 4380

RMN¹³C (CD₂Cl₂, 75.5 MHz): δ = 39.8 (dd, $^1J_{P-C}$ = 4.5 Hz, $^2J_{P-C}$ = 87.0 Hz, PCH₂P), 53.5 (d, $^2J_{P-C}$ = 14.0 Hz, NCH₂), 126.0 (d, $^1J_{P-C}$ = 83.5 Hz, C^{IV}(Ph₂P^(III))), 127.1 (t, $^4J_{P-C}$ = 5.0 Hz, *p*-CH(Ph₂P^(III))), 128.3 (d, $^3J_{P-C}$ = 12.0 Hz, *m*-CH(Ph₂P^(III))), 129.0 (s, *p*-CH(Ph₂P^(V))), 131.5 (t, $^2J_{P-C}$ = 9.5 Hz, *o*-CH(Ph₂P^(V))), 132.0 (d, $^3J_{P-C}$ = 6.5 Hz, *m*-CH(Ph₂P^(V))), 132.1 (d, J_{P-C} = 13.0 Hz, *o*-CH(Ph₂P^(III))), 134.6 (C^{IV}(Ph₂P^(V))) ppm.

Analyse élémentaire pour [C₅₂H₄₈ClN₂P₄Rh] (1377 g mol⁻¹): calculé : C, 64.84; H, 5.02; N 2.91 ; trouvé : C, 64.92 ; H, 5.10 ; N, 2.84.

Synthèse de **45**:

Le complexe **45** est obtenu avec la même procédure en utilisant le précurseur [Rh(COD)₂BF₄] (0.111 mmol, 45 mg) et le sel d'aminophosphonium **42**-(HCl)₂ ou **42**-(HBF₄)₂. Le complexe **45** est obtenu sous forme d'un solide jaune (89 mg, 75%). Ses spectres RMN sont similaires à ceux du complexe **44** ci-dessus.

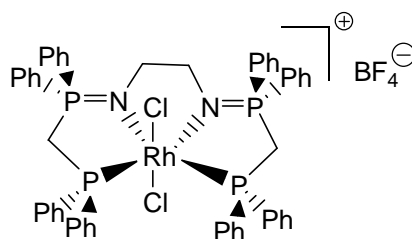


45

Analyse élémentaire pour [C₅₂H₄₈BF₄RhN₂P₄] (1013.8 g mol⁻¹): calculé : C, 61.56; H, 4.77; N 2.76 ; trouvé : C, 61.62 ; H, 4.80 ; N, 2.73.

Synthèse de **46** :

Un équivalent d'hexachloroéthane, C₂Cl₆ (0.099 mmol, 23 mg) est ajouté à une solution du complexe **45** (0.099 mmol, 100 mg) dans le dichlorométhane (5 mL). Après 3h d'agitation à température ambiante, les solvants sont évaporés et le solide obtenu est lavé à l'hexane (3x5 mL). Le complexe **46** est isolé sous la forme d'un solide jaune après séchage sous vide (103 mg, 96%).



46

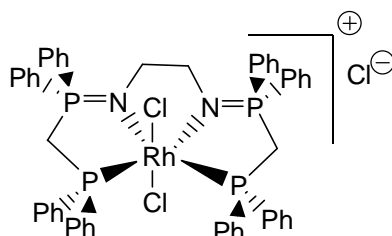
RMN³¹P (CD₂Cl₂, 121.5 MHz): $\delta = +19.4$ (dt, $^2J_{P-P} = 15.5$ Hz, $^2J_{Rh-P} = 104.0$ Hz, P^(III)), +41.2 (td, $^2J_{P-P} = 15.5$ Hz, $^3J_{P-P} = 6.5$ Hz, P^(V)) ppm.

RMN¹H (CD₂Cl₂, 300 MHz): $\delta = 3.15$ (t, 4H, $^3J_{P-H} = 5.5$ Hz, N-CH₂), 4.23 (td, 4H, $^2J_{P-H} = 1.0$ Hz, $^2J_{P-H} = 11.5$ Hz, PCH₂P), 7.10 (t, 4H, $^3J_{H-H} = 7.5$ Hz, *p*-CH(Ph₂P^(III))), 7.19 (vt, 8H, $^4J_{H-H} = 8.0$ Hz, $^3J_{P-H} = 7.0$ Hz, *m*-CH(Ph₂P^(III))), 7.36 (vt, 4H, $J_{H-H} = 7.5$ Hz, *p*-CH(Ph₂P^(V))), 7.56 (td, 8H, $^3J_{H-H} = 7.5$ Hz, $^2J_{P-H} = 2.5$ Hz, $^3J_{P-H} = 10.0$ Hz, *o*-CH(Ph₂P^(III))), 7.67 (vtd, 8H, $^3J_{H-H} = 7.5$ Hz, $^3J_{P-H} = 8.0$ Hz, *m*-CH(Ph₂P^(V))), 7.96 (dd, 8H, $^2J_{P-H} = 12.5$ Hz, $^3J_{H-H} = 7.5$ Hz, *o*-CH(Ph₂P^(V)) ppm.

RMN¹³C (CD₂Cl₂, 75.5 MHz): $\delta = 52.0$ (s, NCH₂), 105.2 (t, $J_{P-C} = 38.0$ Hz, PCH₂P), 128.1 (t, $J_{P-C} = 5.0$ Hz, *m*-CH(Ph₂P^(V))), 129.4 (d, $^2J_{P-C} = 12.0$ Hz, *o*-CH(Ph₂P^(V))), 131.2 (s, C^{IV}(Ph₂P^(III))), 131.4 (s, *p*-CH(Ph₂P^(V))), 133.4 (d, $^2J_{P-C} = 11.5$ Hz, *o*-CH(Ph₂P^(III))), 133.7 (d, $^3J_{P-C} = 10.0$ Hz, *m*-CH(Ph₂P^(III))), 133.9 (s, *p*-CH(Ph₂P^(III))), 134.0 (s, C^{IV}(Ph₂P^(III))) ppm.

Analyse élémentaire pour [C₅₂H₄₈Cl₂BF₄RhN₂P₄] (1084.7 g mol⁻¹): calculé : C, 57.54; H, 4.46; N 2.58 ; trouvé : C, 57.56 ; H, 4.50 ; N, 2.54.

Synthèse de 47: Deux équivalents de MeLi (0.223 mmol, 140 μ L) sont ajoutés à une suspension du sel aminophosphonium **42**-(HCl)₂ (0.111 mmol, 100 mg) dans le toluène (5 mL) refroidie à -78°C. Le milieu réactionnel est agité à température ambiante pendant 15 minutes puis les sels de lithium sont éliminés par filtration. Le précurseur [RhCl₃(THT)₃] (0.110 mmol, 52 mg) est ensuite ajouté à la solution qui devient alors rouge. Le milieu réactionnel est chauffé à 80°C pendant 12h ; le complexe **47** précipite et est isolé par filtration et après lavage à l'hexane (3x5 mL). Il est obtenu sous forme d'un solide orange (100 mg, 90%). Des monocristaux sont obtenus par diffusion d'éther diéthylique dans une solution du complexe dans l'acétonitrile. Les spectres RMN sont similaires à ceux obtenus pour le complexe **46** ci-dessus.



47

Analyse élémentaire pour [C₅₂H₄₈Cl₃RhN₂P₄] (1033.35 g mol⁻¹): calculé : C, 60.40; H, 4.68; N 2.71 ; trouvé : C, 60.46 ; H, 4.71 ; N, 2.74.

Procédure générale pour la catalyse par transfert d'hydrure.

Dans un schlenk, l'isopropanol (2.5 mL) et la cétone ou l'imine (0.7 mmol) est ajouté au complexe **47** (0.007 mmol, 8.0mg) et l'isopropanolate de sodium (0.07 mmol, 6.3 mg). Le milieu réactionnel est agité vigoureusement et est mené à reflux de l'isopropanol (82°C). Le suivi de la réaction est fait par RMN du proton. Au temps voulu, un échantillon de la réaction est prélevé, séché sous vide, passé sur une petite colonne de silice avec du chloroforme deutéré CDCl₃ pour éliminer les résidus des complexes du rhodium et analysé en RMN du proton. Pour le substrat 3-méthyl-butan-2-one, la réaction a été suivie sans évaporation de l'échantillon étant donné le faible point d'ébullition du réactif et du produit. Les signaux considérés pour calculer les conversions en RMN sont présentés ci-dessous.

Substrat	Signal en RMN ¹ H	Produit	Signal en RMN ¹ H
Acétophenone	2.58 (s,3H)	1-phényléthanol	1.47 (d, 3H)
<i>p</i> -Cl-acétophenone	2.58 (s,3H)	1-(<i>p</i> -chlorophenyl)ethanol	1.47 (d, 3H)
<i>p</i> -Me-acétophenone	2.54 (s,3H)	1-(<i>p</i> -méthylphényl)éthanol	1.46 (d, 3H)
<i>p</i> -OMe-acetophenone	2.55 (s,3H)	1-(<i>p</i> -méthoxyphényl)éthanol	1.47 (d, 3H)
3-méthyl-butan-2-one	2.45 (sept, 1H)	3-méthyl-butan-2-ol	1.46 (octuplet, 1H)
<i>N</i> -benzylideneaniline	8.47 (s, 1H)	<i>N</i> -benzylbenzenamine	4.35 (s, 2H)

Tableau 6 : Signaux considérés pour le calcul des conversions

C.Bibliographie

1. A. Busacca, J. C. Lorenz, N. Grinberg, N. Haddad, M. Hrapchak, B. Latli, H. Lee, P. Sabila, A. Saha, M. Sarvestani, S. Shen, R. Varsolona, X. Wei, C. H. Senanayake, *Org. Lett.* **2005**, 7, 4277
2. G. Mora, B. Deschamps, S. Van Zutphen, X. F. Le Goff, L. Ricard, P. Le Floch *Organometallics* **2007**, 26, 1846
3. P. Boudjouk, J. H. So, *Inorg. Synth.* **1992**, 29, 108
4. R. B. King, *Organometallics Syntheses*, Academic Press, New York, **1965**, 1, 170
5. G. Giordano, R. H. Crabtree, R. M. Heintz, D. Forster, D. E. Morris, *Inorg. Synth.*, **1990**, 28, 88
6. A. Vanderent, A. L. Onderdelinden, *Inorg. Synth.*, **1990**, 28, 90
7. G. Giordano, R. H. Crabtree, R. M. Heintz, D. Forster, D. E. Morris *Inorg. Synth.*, **1990**, 28, 96
8. A. Allen, G. Wilkinson *J. Chem. Soc.-Dalton Trans.* **1972**, 613
9. R. Cramer, J. A. McCleverty, J. Bray *Inorg. Synth.*, **1982**, 15, 19
10. M. A. Bennet, T. N. Huang, T. W. Matheson, A. K. Smith *Inorg. Synth.* **1982**, 21, 74-78
11. L. E. Manzer, J. Deaton, P. Sharp, R. R. Schrock *Inorg. Synth.* **1982**, 21, 136
12. P. K. Byers, A. J. Canty, D. Kruis, B. A. Markies, J. Boersma, G. Van Koten *Inorg. Synth.* **1998**, 32, 162-164
13. A. Altomare, M. C. Burla, M. Camalli, G. Cascarano, C. Giacovazzo, A. Guargliardi, A. C. G. Moliterni, G. Polidori, R. Spagna, *J. Appl. Cryst.* **1999**, 32, 115
14. M. Sheldrick, SHELXLS-96, Program for resolution of crystals structure, University of Göttingen, (Germany), **1996**
15. L. J. Farrugia, ORTEP 3, *J. Appl. Cryst.* **1997**, 32, 565
16. M. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schelgel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, J. A. Montgomery, Jr, T. Vreven, K. N. Kudin, J. C. Burant, J. M. Millam, S. S. Iyengar, J. Tomasi, V. Barone, B. Mennucci, M. Cossi, G. Scalmani, N. Rega, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, M. Klene, X. Li, J. E. Knox, H. P. Hratchian, J. B. Cross, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R. E. Stratmann, O. Yazyev, A. J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J. W. Ochterski, P. Y. Ayala, K. Morokuma, G. A. Voth, P. Salvador, J. J. Dannenberg, V. G. Zakrzewski, S.

- Dapprich, A. D. Daniels, M. C. Strain, O. Farkas, D. K. Malick, A. D. Rabuck, K. Raghavachari, J. B. Foresman, J. V. Ortiz, Q. Cui, A. G. Baboul, S. Clifford, J. Cioslowski, B. B. Stefanov, G. Liu, A. Liashenko, P. Piskorz, I. Komaromi, R. L. Martin, D. J. Fox, T. Keith, M. A. Al-Laham, C. Y. Peng, A. Nanayakkara, M. Challacombe, P. M. W. Gill, B. Johnson, W. Chen, M. W. Wong, C. Gonzalez, J. A. Pople, *Gaussian 03, Revision B.05*, Gaussian, Inc., Pittsburgh PA, **2003**.
17. H. Hellmann, H. Birkner, J. Bader, O. Schumacher *Liebigs Ann. Chem.* **1962**, 659, 49
b)L. Maier *Helv. Chim. Acta* **1965**, 48, 1034 c) O. Kuhl, S. Blaurock, J. Sieler, E. Hey-Hawkins *Polyhedron*, **2001**, 20, 2171
18. J.W. Ellis, K.N. Harrison, P.A.T. Hoye, A.G. Orpen, P.G. Pringle, M.B. Smith, *Inorg. Chem.*, **1992**, 3026
19. T. A. Albright, W. A. Freeman, E. E. Schweiger, *J. Org. Chem.* **1976**, 41, 2716
20. R. Gomez, I. Fernandez, F. L. Ortiz, R. D. Price, M. G. Davidson, M. F. Mahon, J. A. K. Howard, *Organometallics* **2007**, 26, 514
21. L. Boubekur, L. Ricard, N. Mézailles, P. Le Floch, *Organometallics* **2005**, 24, 1065
22. D. Chen, A. E. Martell, Y. Sun, *Inorg. Chem.*, **1989**, 28, 2647
23. R. R. Schrock, J. Lee, L. C. Liang, W. M. Davis, *Inorg. Chim. Acta*, **1998**, 270, 353
24. A. Buchard, B. Komly, A. Auffrant, X. Le Goff, P. Le Floch, *Organometallics*, **2008**, 27, 4380

ANNEXE

ANNEXE

Table S1. Crystal data for structure **2d**

Compound	ck173
Molecular formula	C ₃₃ H ₆₃ Cl ₃ CrNOP ₂
Molecular weight	710.13
Crystal habit	Blue Block
Crystal dimensions(mm)	0.16x0.10x0.08
Crystal system	monoclinic
Space group	P2 ₁ 2 ₁ 2 ₁
a(Å)	11.298(1)
b(Å)	17.980(1)
c(Å)	18.192(1)
α(°)	90.00
β(°)	90.00
γ(°)	90.00
V(Å ³)	3695.5(4)
Z	4
d(g·cm ⁻³)	1.276
F(000)	1524
μ(cm ⁻¹)	0.639
Absorption corrections	multi-scan ; 0.9046 min, 0.9506 max
Diffractometer	KappaCCD
X-ray source	MoKα
λ(Å)	0.71069
Monochromator	graphite
T (K)	150.0(1)
Scan mode	phi and omega scans
Maximum θ	22.98
HKL ranges	-12 10 ; -19 18 ; -19 18
Reflections measured	28341
Unique data	5128
Rint	0.1425
Reflections used	3557
Criterion	I > 2σ(I)
Refinement type	Fsqd

Hydrogen atoms	constr
Parameters refined	372
Reflections / parameter	9
wR2	0.1006
R1	0.0513
Flack's parameter	-0.03(3)
Weights a, b	0.0400 ; 0.0000
GoF	0.963
difference peak / hole (e Å ⁻³)	0.434(0.073) / -0.343(0.073)

Table 2. Atomic Coordinates (A x 10⁴) and equivalent isotropic displacement parameters (A² x 10³) for ck173

atom	x	y	z	U(eq)
Cr(1)	4644(1)	1721(1)	1520(1)	39(1)
Cl(1)	2925(1)	2228(1)	1034(1)	43(1)
Cl(2)	6423(1)	1315(1)	2006(1)	49(1)
Cl(3)	3863(1)	535(1)	1570(1)	47(1)
P(1)	5403(1)	3038(1)	1541(1)	39(1)
P(2)	3812(1)	1995(1)	2744(1)	42(1)
O(1)	5302(3)	1524(2)	456(2)	45(1)
N(1)	4004(4)	3564(2)	2703(2)	39(1)
C(1)	4295(5)	3673(3)	1930(3)	41(2)
C(2)	3178(5)	2948(3)	2823(3)	44(2)
C(3)	5730(5)	3466(3)	630(3)	41(2)
C(4)	4688(5)	3389(3)	94(3)	44(2)
C(5)	4959(5)	3710(3)	-665(3)	48(2)
C(6)	5330(6)	4525(3)	-606(3)	51(2)
C(7)	6374(6)	4603(3)	-98(3)	49(2)
C(8)	6124(5)	4289(3)	659(3)	47(2)
C(9)	6730(5)	3159(3)	2127(3)	40(2)
C(10)	7872(5)	2955(3)	1724(3)	45(2)
C(11)	8891(5)	2866(3)	2286(3)	58(2)
C(12)	9043(6)	3566(4)	2740(3)	63(2)
C(13)	7894(6)	3811(4)	3097(3)	58(2)
C(14)	6892(5)	3893(3)	2549(3)	48(2)
C(15)	3533(6)	4266(3)	3015(3)	51(2)
C(16)	2296(6)	4480(4)	2753(4)	72(2)
C(17)	3628(7)	4282(3)	3855(3)	75(2)
C(18)	4948(5)	1903(3)	3473(3)	50(2)
C(19)	5140(6)	1091(4)	3678(3)	54(2)
C(20)	6258(7)	1003(5)	4154(4)	94(3)
C(21)	6120(10)	1487(5)	4831(5)	139(4)
C(22)	5910(10)	2298(5)	4640(4)	124(4)
C(23)	4830(7)	2405(4)	4151(3)	72(2)
C(24)	2562(5)	1394(3)	3023(3)	44(2)
C(25)	2115(6)	1530(4)	3818(3)	56(2)
C(26)	1136(6)	965(4)	4016(3)	58(2)
C(27)	101(5)	1010(4)	3490(3)	59(2)

ANNEXE

C(28)	521(5)	884(3)	2705(3)	50(2)
C(29)	1497(5)	1422(3)	2491(3)	48(2)
C(30)	4542(6)	1211(4)	-113(3)	65(2)
C(31)	5293(7)	1019(5)	-714(4)	104(3)
C(32)	6468(6)	937(4)	-451(3)	61(2)
C(33)	6517(5)	1400(4)	230(3)	51(2)

C(27)-C(28)	1.521(7)	C(27)-H(27A)	0.9900
C(27)-H(27B)	0.9900	C(28)-C(29)	1.518(7)
C(28)-H(28A)	0.9900	C(28)-H(28B)	0.9900
C(29)-H(29A)	0.9900	C(29)-H(29B)	0.9900
C(30)-C(31)	1.427(8)	C(30)-H(30A)	0.9900
C(30)-H(30B)	0.9900	C(31)-C(32)	1.418(8)
C(31)-H(31A)	0.9900	C(31)-H(31B)	0.9900
C(32)-C(33)	1.494(7)	C(32)-H(32A)	0.9900
C(32)-H(32B)	0.9900	C(33)-H(33A)	0.9900
C(33)-H(33B)	0.9900		

U(eq) is defined as 1/3 the trace of the Uij tensor.

Table 3. Bond lengths (Å) and angles (deg) for ck173

Cr(1)-O(1)	2.104(3)	Cr(1)-Cl(3)	2.311(2)	O(1)-Cr(1)-Cl(3)	90.9(1)	O(1)-Cr(1)-Cl(2)	89.5(1)
Cr(1)-Cl(2)	2.314(2)	Cr(1)-Cl(1)	2.320(2)	Cl(3)-Cr(1)-Cl(2)	91.44(6)	O(1)-Cr(1)-Cl(1)	90.7(1)
Cr(1)-P(2)	2.466(2)	Cr(1)-P(1)	2.518(2)	Cl(3)-Cr(1)-Cl(1)	93.30(6)	Cl(2)-Cr(1)-Cl(1)	175.25(7)
P(1)-C(1)	1.836(5)	P(1)-C(9)	1.853(5)	O(1)-Cr(1)-P(2)	177.4(1)	Cl(3)-Cr(1)-P(2)	90.16(6)
P(1)-C(3)	1.864(5)	P(2)-C(24)	1.848(6)	Cl(2)-Cr(1)-P(2)	92.82(6)	Cl(1)-Cr(1)-P(2)	86.94(6)
P(2)-C(18)	1.853(5)	P(2)-C(2)	1.863(5)	O(1)-Cr(1)-P(1)	93.0(1)	Cl(3)-Cr(1)-P(1)	175.95(7)
O(1)-C(33)	1.450(6)	O(1)-C(30)	1.458(6)	Cl(2)-Cr(1)-P(1)	89.72(6)	Cl(1)-Cr(1)-P(1)	85.53(6)
N(1)-C(1)	1.457(6)	N(1)-C(2)	1.465(7)	P(2)-Cr(1)-P(1)	85.90(5)	C(1)-P(1)-C(9)	104.9(2)
N(1)-C(15)	1.483(7)	C(1)-H(1A)	0.9900	C(1)-P(1)-C(3)	102.8(2)	C(9)-P(1)-C(3)	107.6(2)
C(1)-H(1B)	0.9900	C(2)-H(2A)	0.9900	C(1)-P(1)-Cr(1)	111.0(2)	C(9)-P(1)-Cr(1)	113.3(2)
C(2)-H(2B)	0.9900	C(3)-C(4)	1.536(7)	C(3)-P(1)-Cr(1)	116.2(2)	C(24)-P(2)-C(18)	106.3(3)
C(3)-C(8)	1.546(7)	C(3)-H(3)	1.0000	C(24)-P(2)-C(2)	102.8(3)	C(18)-P(2)-C(2)	107.0(3)
C(4)-C(5)	1.527(6)	C(4)-H(4A)	0.9900	C(24)-P(2)-Cr(1)	115.0(2)	C(18)-P(2)-Cr(1)	111.4(2)
C(4)-H(4B)	0.9900	C(5)-C(6)	1.529(8)	C(2)-P(2)-Cr(1)	113.6(2)	C(33)-O(1)-C(30)	107.3(4)
C(5)-H(5A)	0.9900	C(5)-H(5B)	0.9900	C(33)-O(1)-Cr(1)	128.4(3)	C(30)-O(1)-Cr(1)	120.7(3)
C(6)-C(7)	1.504(7)	C(6)-H(6A)	0.9900	C(1)-N(1)-C(2)	112.8(4)	C(1)-N(1)-C(15)	109.7(4)
C(6)-H(6B)	0.9900	C(7)-C(8)	1.515(7)	C(2)-N(1)-C(15)	111.0(4)	N(1)-C(1)-P(1)	116.3(4)
C(7)-H(7A)	0.9900	C(7)-H(7B)	0.9900	N(1)-C(1)-H(1A)	108.2	P(1)-C(1)-H(1A)	108.2
C(8)-H(8A)	0.9900	C(8)-H(8B)	0.9900	N(1)-C(1)-H(1B)	108.2	P(1)-C(1)-H(1B)	108.2
C(9)-C(10)	1.528(7)	C(9)-C(14)	1.537(7)	H(1A)-C(1)-H(1B)	107.4	N(1)-C(2)-P(2)	116.1(4)
C(9)-H(9)	1.0000	C(10)-C(11)	1.548(7)	N(1)-C(2)-H(2A)	108.3	P(2)-C(2)-H(2A)	108.3
C(10)-H(10A)	0.9900	C(10)-H(10B)	0.9900	N(1)-C(2)-H(2B)	108.3	P(2)-C(2)-H(2B)	108.3
C(11)-C(12)	1.515(8)	C(11)-H(11A)	0.9900	H(2A)-C(2)-H(2B)	107.4	C(4)-C(3)-C(8)	109.2(4)
C(11)-H(11B)	0.9900	C(12)-C(13)	1.517(8)	C(4)-C(3)-P(1)	112.1(4)	C(8)-C(3)-P(1)	115.0(3)
C(12)-H(12A)	0.9900	C(12)-H(12B)	0.9900	C(4)-C(3)-H(3)	106.7	C(8)-C(3)-H(3)	106.7
C(13)-C(14)	1.515(7)	C(13)-H(13A)	0.9900	P(1)-C(3)-H(3)	106.7	C(5)-C(4)-C(3)	112.7(5)
C(13)-H(13B)	0.9900	C(14)-H(14A)	0.9900	C(5)-C(4)-H(4A)	109.0	C(3)-C(4)-H(4A)	109.0
C(14)-H(14B)	0.9900	C(15)-C(16)	1.525(8)	C(5)-C(4)-H(4B)	109.0	C(3)-C(4)-H(4B)	109.0
C(15)-C(17)	1.531(7)	C(15)-H(15)	1.0000	H(4A)-C(4)-H(4B)	107.8	C(4)-C(5)-C(6)	110.7(4)
C(16)-H(16A)	0.9800	C(16)-H(16B)	0.9800	C(4)-C(5)-H(5A)	109.5	C(6)-C(5)-H(5A)	109.5
C(16)-H(16C)	0.9800	C(17)-H(17A)	0.9800	C(4)-C(5)-H(5B)	109.5	C(6)-C(5)-H(5B)	109.5
C(17)-H(17B)	0.9800	C(17)-H(17C)	0.9800	H(5A)-C(5)-H(5B)	108.1	C(7)-C(6)-C(5)	110.3(5)
C(18)-C(19)	1.522(8)	C(18)-C(23)	1.535(7)	C(7)-C(6)-H(6A)	109.6	C(5)-C(6)-H(6A)	109.6
C(18)-H(18)	1.0000	C(19)-C(20)	1.540(8)	C(7)-C(6)-H(6B)	109.6	C(5)-C(6)-H(6B)	109.6
C(19)-H(19A)	0.9900	C(19)-H(19B)	0.9900	H(6A)-C(6)-H(6B)	108.1	C(6)-C(7)-C(8)	112.2(5)
C(20)-C(21)	1.51(1)	C(20)-H(20A)	0.9900	C(6)-C(7)-H(7A)	109.2	C(8)-C(7)-H(7A)	109.2
C(20)-H(20B)	0.9900	C(21)-C(22)	1.52(1)	C(6)-C(7)-H(7B)	109.2	C(8)-C(7)-H(7B)	109.2
C(21)-H(21A)	0.9900	C(21)-H(21B)	0.9900	H(7A)-C(7)-H(7B)	107.9	C(7)-C(8)-C(3)	112.3(4)
C(22)-C(23)	1.52(1)	C(22)-H(22A)	0.9900	C(7)-C(8)-H(8A)	109.2	C(3)-C(8)-H(8A)	109.2
C(22)-H(22B)	0.9900	C(23)-H(23A)	0.9900	C(7)-C(8)-H(8B)	109.2	C(3)-C(8)-H(8B)	109.2
C(23)-H(23B)	0.9900	C(24)-C(29)	1.546(7)	H(8A)-C(8)-H(8B)	107.9	C(10)-C(9)-C(14)	110.2(5)
C(24)-C(25)	1.551(6)	C(24)-H(24)	1.0000	C(10)-C(9)-P(1)	112.3(3)	C(14)-C(9)-P(1)	119.0(4)
C(25)-C(26)	1.545(8)	C(25)-H(25A)	0.9900	C(10)-C(9)-H(9)	104.6	C(14)-C(9)-H(9)	104.6
C(25)-H(25B)	0.9900	C(26)-C(27)	1.513(8)	P(1)-C(9)-H(9)	104.6	C(9)-C(10)-C(11)	109.7(4)
C(26)-H(26A)	0.9900	C(26)-H(26B)	0.9900	C(9)-C(10)-H(10A)	109.7	C(11)-C(10)-H(10A)	109.7

ANNEXE

C(9)-C(10)-H(10B)	109.7	C(11)-C(10)-H(10B)	109.7	C(28)-C(29)-H(29B)	109.1	C(24)-C(29)-H(29B)	109.1
H(10A)-C(10)-H(10B)	108.2	C(12)-C(11)-C(10)	110.9(5)	H(29A)-C(29)-H(29B)	107.8	C(31)-C(30)-O(1)	106.7(5)
C(12)-C(11)-H(11A)	109.5	C(10)-C(11)-H(11A)	109.5	C(31)-C(30)-H(30A)	110.4	O(1)-C(30)-H(30A)	110.4
C(12)-C(11)-H(11B)	109.5	C(10)-C(11)-H(11B)	109.5	C(31)-C(30)-H(30B)	110.4	O(1)-C(30)-H(30B)	110.4
H(11A)-C(11)-H(11B)	108.0	C(11)-C(12)-C(13)	112.2(5)	H(30A)-C(30)-H(30B)	108.6	C(32)-C(31)-C(30)	108.9(6)
C(11)-C(12)-H(12A)	109.2	C(13)-C(12)-H(12A)	109.2	C(32)-C(31)-H(31A)	109.9	C(30)-C(31)-H(31A)	109.9
C(11)-C(12)-H(12B)	109.2	C(13)-C(12)-H(12B)	109.2	C(32)-C(31)-H(31B)	109.9	C(30)-C(31)-H(31B)	109.9
H(12A)-C(12)-H(12B)	107.9	C(14)-C(13)-C(12)	112.7(5)	H(31A)-C(31)-H(31B)	108.3	C(31)-C(32)-C(33)	104.9(5)
C(14)-C(13)-H(13A)	109.1	C(12)-C(13)-H(13A)	109.1	C(31)-C(32)-H(32A)	110.8	C(33)-C(32)-H(32A)	110.8
C(14)-C(13)-H(13B)	109.1	C(12)-C(13)-H(13B)	109.1	C(31)-C(32)-H(32B)	110.8	C(33)-C(32)-H(32B)	110.8
H(13A)-C(13)-H(13B)	107.8	C(13)-C(14)-C(9)	109.5(5)	H(32A)-C(32)-H(32B)	108.8	O(1)-C(33)-C(32)	106.6(5)
C(13)-C(14)-H(14A)	109.8	C(9)-C(14)-H(14A)	109.8	O(1)-C(33)-H(33A)	110.4	C(32)-C(33)-H(33A)	110.4
C(13)-C(14)-H(14B)	109.8	C(9)-C(14)-H(14B)	109.8	O(1)-C(33)-H(33B)	110.4	C(32)-C(33)-H(33B)	110.4
H(14A)-C(14)-H(14B)	108.2	N(1)-C(15)-C(16)	115.0(5)	H(33A)-C(33)-H(33B)	108.6		
N(1)-C(15)-C(17)	111.9(5)	C(16)-C(15)-C(17)	111.8(6)				
N(1)-C(15)-H(15)	105.8	C(16)-C(15)-H(15)	105.8				
C(17)-C(15)-H(15)	105.8	C(15)-C(16)-H(16A)	109.5				
C(15)-C(16)-H(16B)	109.5	H(16A)-C(16)-H(16B)	109.5				
C(15)-C(16)-H(16C)	109.5	H(16A)-C(16)-H(16C)	109.5				
H(16B)-C(16)-H(16C)	109.5	C(15)-C(17)-H(17A)	109.5				
C(15)-C(17)-H(17B)	109.5	H(17A)-C(17)-H(17B)	109.5				
C(15)-C(17)-H(17C)	109.5	H(17A)-C(17)-H(17C)	109.5				
H(17B)-C(17)-H(17C)	109.5	C(19)-C(18)-C(23)	112.3(5)				
C(19)-C(18)-P(2)	111.1(4)	C(23)-C(18)-P(2)	117.6(4)				
C(19)-C(18)-H(18)	104.9	C(23)-C(18)-H(18)	104.9				
P(2)-C(18)-H(18)	104.9	C(18)-C(19)-C(20)	110.7(6)				
C(18)-C(19)-H(19A)	109.5	C(20)-C(19)-H(19A)	109.5				
C(18)-C(19)-H(19B)	109.5	C(20)-C(19)-H(19B)	109.5				
H(19A)-C(19)-H(19B)	108.1	C(21)-C(20)-C(19)	108.4(7)				
C(21)-C(20)-H(20A)	110.0	C(19)-C(20)-H(20A)	110.0				
C(21)-C(20)-H(20B)	110.0	C(19)-C(20)-H(20B)	110.0				
H(20A)-C(20)-H(20B)	108.4	C(20)-C(21)-C(22)	112.4(7)				
C(20)-C(21)-H(21A)	109.1	C(22)-C(21)-H(21A)	109.1				
C(20)-C(21)-H(21B)	109.1	C(22)-C(21)-H(21B)	109.1				
H(21A)-C(21)-H(21B)	107.9	C(21)-C(22)-C(23)	112.4(7)				
C(21)-C(22)-H(22A)	109.1	C(23)-C(22)-H(22A)	109.1				
C(21)-C(22)-H(22B)	109.1	C(23)-C(22)-H(22B)	109.1				
H(22A)-C(22)-H(22B)	107.9	C(22)-C(23)-C(18)	109.0(6)				
C(22)-C(23)-H(23A)	109.9	C(18)-C(23)-H(23A)	109.9				
C(22)-C(23)-H(23B)	109.9	C(18)-C(23)-H(23B)	109.9				
H(23A)-C(23)-H(23B)	108.3	C(29)-C(24)-C(25)	109.0(5)				
C(29)-C(24)-P(2)	113.8(4)	C(25)-C(24)-P(2)	114.4(4)				
C(29)-C(24)-H(24)	106.3	C(25)-C(24)-H(24)	106.3				
P(2)-C(24)-H(24)	106.3	C(26)-C(25)-C(24)	110.3(5)				
C(26)-C(25)-H(25A)	109.6	C(24)-C(25)-H(25A)	109.6				
C(26)-C(25)-H(25B)	109.6	C(24)-C(25)-H(25B)	109.6				
H(25A)-C(25)-H(25B)	108.1	C(27)-C(26)-C(25)	111.7(5)				
C(27)-C(26)-H(26A)	109.3	C(25)-C(26)-H(26A)	109.3				
C(27)-C(26)-H(26B)	109.3	C(25)-C(26)-H(26B)	109.3				
H(26A)-C(26)-H(26B)	107.9	C(26)-C(27)-C(28)	110.2(5)				
C(26)-C(27)-H(27A)	109.6	C(28)-C(27)-H(27A)	109.6				
C(26)-C(27)-H(27B)	109.6	C(28)-C(27)-H(27B)	109.6				
H(27A)-C(27)-H(27B)	108.1	C(29)-C(28)-C(27)	111.9(5)				
C(29)-C(28)-H(28A)	109.2	C(27)-C(28)-H(28A)	109.2				
C(29)-C(28)-H(28B)	109.2	C(27)-C(28)-H(28B)	109.2				
H(28A)-C(28)-H(28B)	107.9	C(28)-C(29)-C(24)	112.6(4)				
C(28)-C(29)-H(29A)	109.1	C(24)-C(29)-H(29A)	109.1				

Table 4. Anisotropic displacement parameters ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) for ck173

atom	U11	U22	U33	U23	U13	U12
Cr(1)	36(1)	35(1)	47(1)	-1(1)	-1(1)	0(1)
Cl(1)	36(1)	41(1)	50(1)	4(1)	-2(1)	0(1)
Cl(2)	43(1)	40(1)	63(1)	1(1)	-8(1)	6(1)
Cl(3)	45(1)	37(1)	60(1)	-3(1)	-1(1)	-3(1)
P(1)	32(1)	37(1)	48(1)	1(1)	0(1)	0(1)
P(2)	43(1)	36(1)	46(1)	1(1)	-2(1)	-5(1)
O(1)	34(2)	52(3)	51(2)	-6(2)	-3(2)	-2(2)
N(1)	35(3)	31(3)	50(3)	-5(2)	5(2)	-5(3)
C(1)	33(4)	39(4)	50(3)	4(3)	5(3)	8(3)
C(2)	43(4)	39(4)	50(3)	-2(3)	7(3)	1(3)
C(3)	35(4)	49(4)	40(3)	-1(3)	2(2)	4(3)
C(4)	31(3)	48(4)	52(3)	4(3)	-5(3)	-4(3)
C(5)	46(4)	55(4)	43(3)	6(3)	1(3)	-4(3)
C(6)	43(4)	55(5)	55(4)	9(3)	3(3)	0(4)
C(7)	53(5)	38(4)	56(4)	6(3)	3(3)	-1(4)
C(8)	40(4)	38(4)	61(4)	3(3)	0(3)	-4(3)
C(9)	32(4)	45(4)	43(3)	-4(3)	2(3)	0(3)
C(10)	28(3)	41(4)	66(4)	4(3)	-2(3)	2(3)
C(11)	37(4)	53(5)	83(4)	0(4)	-8(3)	5(4)
C(12)	39(4)	74(5)	76(4)	1(4)	-18(3)	-1(4)
C(13)	55(5)	57(5)	62(4)	-1(3)	-14(4)	-8(4)
C(14)	39(4)	51(4)	55(4)	-11(3)	-10(3)	-3(3)
C(15)	49(5)	33(4)	71(4)	-10(3)	14(4)	0(3)
C(16)	38(5)	36(4)	142(6)	-22(4)	11(4)	1(4)
C(17)	115(7)	40(4)	71(5)	-10(3)	33(4)	-15(5)
C(18)	53(4)	47(4)	49(3)	2(3)	-18(3)	-4(3)
C(19)	46(5)	52(4)	65(4)	15(3)	-4(3)	2(3)
C(20)	79(6)	86(7)	115(6)	29(5)	-43(5)	-4(6)
C(21)	200(10)	90(7)	127(8)	35(6)	-112(8)	-28(8)
C(22)	170(10)	99(8)	100(6)	18(5)	-84(6)	-43(7)
C(23)	103(6)	54(5)	58(4)	-5(3)	-20(4)	-23(5)
C(24)	41(4)	42(4)	50(3)	3(3)	2(3)	-2(3)
C(25)	64(5)	61(5)	42(3)	-5(3)	8(3)	-14(4)
C(26)	63(5)	58(5)	53(4)	7(3)	17(3)	-6(4)

ANNEXE

C(27)	48(5)	61(5)	69(4)	5(4)	8(4)	-5(3)
C(28)	41(4)	50(4)	58(4)	6(3)	4(3)	-10(4)
C(29)	40(4)	53(4)	52(3)	5(3)	1(3)	-8(3)
C(30)	47(5)	100(6)	48(4)	-7(4)	2(3)	-7(4)
C(31)	58(6)	150(10)	103(6)	-78(5)	-3(5)	11(6)
C(32)	39(4)	71(5)	73(4)	-17(4)	5(3)	-7(4)
C(33)	36(4)	65(5)	52(4)	-11(3)	7(3)	-4(4)

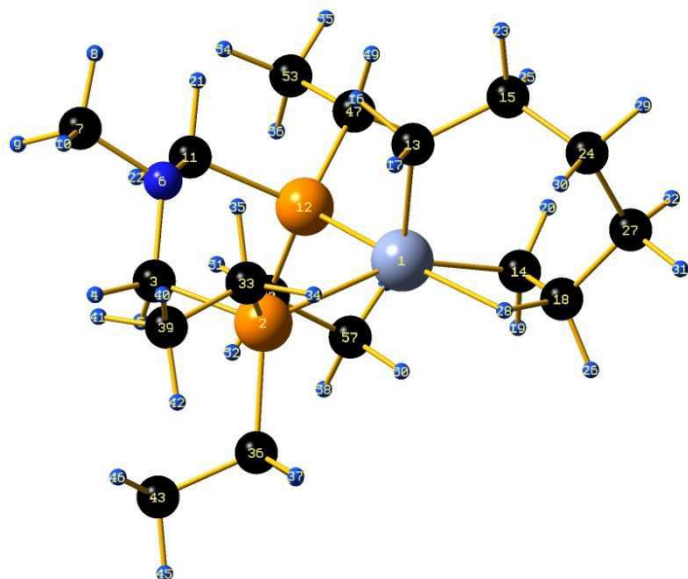
The anisotropic displacement factor exponent takes the form
 $2 \pi^2 [h^2 a^{*2} U(11) + \dots + 2 h k a^* b^* U(12)]$

Table 5. Hydrogen Coordinates ($\text{\AA} \times 10^4$) and equivalent isotropic displacement parameters ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) for ck173

atom	x	y	z	U(eq)
H(1A)	4583	4189	1866	49
H(1B)	3558	3624	1640	49
H(2A)	2524	2994	2464	53
H(2B)	2831	3001	3319	53
H(3)	6404	3180	414	50
H(4A)	4485	2855	42	53
H(4B)	3990	3647	301	53
H(5A)	4248	3669	-981	57
H(5B)	5603	3419	-897	57
H(6A)	5541	4716	-1099	61
H(6B)	4661	4824	-416	61
H(7A)	6584	5134	-53	59
H(7B)	7062	4340	-314	59
H(8A)	5495	4588	895	56
H(8B)	6847	4330	964	56
H(9)	6648	2772	2518	48
H(10A)	8072	3350	1366	54
H(10B)	7759	2484	1451	54
H(11A)	8718	2441	2615	69
H(11B)	9637	2757	2022	69
H(12A)	9339	3970	2419	76
H(12B)	9643	3476	3125	76
H(13A)	7665	3441	3475	69
H(13B)	8022	4293	3348	69
H(14A)	7074	4299	2200	58
H(14B)	6151	4020	2811	58
H(15)	4071	4669	2834	61
H(16A)	2297	4529	2216	108
H(16B)	2066	4954	2976	108
H(16C)	1732	4093	2898	108
H(17A)	3184	3864	4062	113
H(17B)	3300	4751	4040	113
H(17C)	4462	4243	3999	113
H(18)	5705	2060	3234	60
H(19A)	5223	790	3225	65
H(19B)	4443	906	3952	65
H(20A)	6355	476	4300	112
H(20B)	6966	1157	3872	112
H(21A)	6847	1446	5134	166

H(21B)	5450	1302	5128	166
H(22A)	6619	2497	4385	149
H(22B)	5804	2585	5098	149
H(23A)	4772	2931	3996	86
H(23B)	4103	2275	4426	86
H(24)	2865	872	3010	53
H(25A)	2782	1479	4167	67
H(25B)	1800	2042	3860	67
H(26A)	1469	456	4004	70
H(26B)	854	1063	4522	70
H(27A)	-277	1505	3529	71
H(27B)	-496	629	3622	71
H(28A)	815	368	2656	60
H(28B)	-156	946	2365	60
H(29A)	1173	1932	2482	58
H(29B)	1773	1301	1988	58
H(30A)	4126	765	73	78
H(30B)	3944	1581	-270	78
H(31A)	5022	548	-939.9999	124
H(31B)	5264	1412	-1094	124
H(32A)	7045	1118	-820	73
H(32B)	6642	410	-339	73
H(33A)	6960	1136	621	61
H(33B)	6916	1879	130	

ANNEXE

COMPOUND: **Ia_{Et}**

Standard orientation:

Center Number	Atomic Number	Atomic Type	Coordinates (Angstroms)		
			X	Y	Z
1	24	0	-0.743077	-0.720773	0.364849
2	15	0	1.761496	-0.694245	0.347231
3	6	0	2.374570	0.988534	-0.219709
4	1	0	3.450184	0.910911	-0.449957
5	1	0	2.284870	1.727333	0.605284
6	7	0	1.630613	1.366172	-1.425833
7	6	0	2.493110	1.872626	-2.501645
8	1	0	1.891210	2.012829	-3.414959
9	1	0	2.983710	2.841060	-2.255807
10	1	0	3.275811	1.129830	-2.725392
11	6	0	0.526320	2.287730	-1.176819
12	15	0	-0.797315	1.664876	0.015381
13	6	0	-0.917662	-1.411400	-1.533401
14	6	0	-2.549064	-0.869862	1.232185
15	6	0	-2.266555	-2.053987	-1.870872
16	1	0	-0.704256	-0.526333	-2.165497
17	1	0	-0.096822	-2.140021	-1.688582
18	6	0	-2.229575	-2.352125	1.246414
19	1	0	-2.597005	-0.410667	2.233925

20	1	0	-3.426206	-0.589191	0.631211
21	1	0	0.013514	2.468694	-2.138502
22	1	0	0.872214	3.282845	-0.802092
23	1	0	-2.268644	-2.267465	-2.960345
24	6	0	-2.551798	-3.377733	-1.133636
25	1	0	-3.098407	-1.340184	-1.711136
26	1	0	-2.208945	-2.742943	2.279191
27	6	0	-3.066079	-3.253084	0.310964
28	1	0	-1.117672	-2.552182	0.939721
29	1	0	-3.298426	-3.957760	-1.704748
30	1	0	-1.626245	-3.988710	-1.140033
31	1	0	-3.120810	-4.266134	0.747584
32	1	0	-4.099711	-2.861153	0.307649
33	6	0	2.602978	-1.852573	-0.847549
34	1	0	2.160895	-2.855085	-0.684293
35	1	0	2.270511	-1.524381	-1.852928
36	6	0	2.538283	-0.993455	2.027240
37	1	0	2.647989	-2.092008	2.128609
38	1	0	1.792747	-0.686490	2.788430
39	6	0	4.147132	-1.939508	-0.787261
40	1	0	4.506102	-2.617794	-1.581765
41	1	0	4.623856	-0.956743	-0.949976
42	1	0	4.489732	-2.343456	0.179690
43	6	0	3.891528	-0.291042	2.324876
44	1	0	3.797515	0.806908	2.267853
45	1	0	4.216615	-0.545815	3.349188
46	1	0	4.681486	-0.613468	1.628520
47	6	0	-2.372030	2.327739	-0.727010
48	1	0	-3.193961	2.027254	-0.049146
49	1	0	-2.531611	1.777643	-1.675730
50	6	0	-0.521460	2.720961	1.528704
51	1	0	-0.434264	3.775729	1.201698
52	1	0	0.455944	2.436045	1.965983
53	6	0	-2.399369	3.858408	-0.968559
54	1	0	-1.594539	4.179601	-1.652224
55	1	0	-3.362114	4.139107	-1.430768
56	1	0	-2.306642	4.418465	-0.022457
57	6	0	-1.637773	2.581960	2.593582
58	1	0	-1.412766	3.233699	3.455420
59	1	0	-2.618765	2.882766	2.187956
60	1	0	-1.715570	1.544008	2.958683

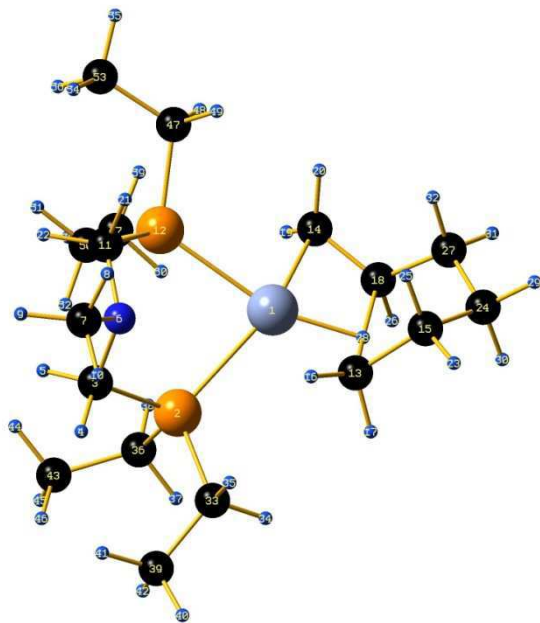
	1	2	3
	A	A	A
Frequencies --	21.3330	39.6094	45.0063
Red. masses --	3.4974	3.1559	3.3358
Frc consts --	0.0009	0.0029	0.0040
IR Inten --	0.0610	0.1677	0.1125

Zero-point correction= 0.526583 (Hartree/Particle)
 Thermal correction to Energy= 0.557173
 Thermal correction to Enthalpy= 0.558117
 Thermal correction to Gibbs Free Energy= 0.463966
 Sum of electronic and zero-point Energies= -1491.251502
 Sum of electronic and thermal Energies= -1491.220912
 Sum of electronic and thermal Enthalpies= -1491.219968

ANNEXE

Sum of electronic and thermal Free Energies= -1491.314119

TRANSITION STATE: **Ia_{Et}-TS-Ic_{Et}**



Standard orientation:

Center Number	Atomic Number	Atomic Type	Coordinates (Angstroms)		
			X	Y	Z
1	24	0	1.077712	-0.188454	-0.260565
2	15	0	-1.128364	-1.333988	-0.318703
3	6	0	-2.392030	-0.596822	0.865530
4	1	0	-2.969728	-1.435169	1.288628
5	1	0	-3.123612	0.054388	0.338045
6	7	0	-1.682565	0.087096	1.952636
7	6	0	-2.394679	-0.025815	3.234545
8	1	0	-1.783746	0.431376	4.030187
9	1	0	-3.389996	0.472210	3.228522
10	1	0	-2.535870	-1.090007	3.483860
11	6	0	-1.418469	1.492395	1.644145
12	15	0	-0.298670	1.753802	0.153036
13	6	0	1.952583	-1.987179	0.699228

14	6	0	2.367784	1.148653	-1.211354
15	6	0	3.320941	-1.830503	1.394858
16	1	0	1.137216	-1.952787	1.446553
17	1	0	1.879361	-2.952443	0.167708
18	6	0	3.081953	-0.114811	-1.168010
19	1	0	1.966941	1.494976	-2.173202
20	1	0	2.756653	1.962187	-0.583435
21	1	0	-0.890607	1.937470	2.506381
22	1	0	-2.357862	2.080091	1.494744
23	1	0	3.515679	-2.731949	2.006412
24	6	0	4.488748	-1.593800	0.419389
25	1	0	3.277353	-0.983181	2.108542
26	1	0	3.133429	-0.663713	-2.125194
27	6	0	4.353818	-0.245207	-0.312661
28	1	0	2.401142	-1.163431	-0.447565
29	1	0	5.443947	-1.613265	0.972024
30	1	0	4.536843	-2.422030	-0.315615
31	1	0	5.228243	-0.072731	-0.966758
32	1	0	4.359039	0.570238	0.436865
33	6	0	-1.153455	-3.141573	0.152251
34	1	0	-0.343942	-3.632319	-0.422597
35	1	0	-0.853672	-3.193857	1.217806
36	6	0	-1.848406	-1.314026	-2.052596
37	1	0	-1.502893	-2.253540	-2.528885
38	1	0	-1.363372	-0.486817	-2.606474
39	6	0	-2.487787	-3.895538	-0.070120
40	1	0	-2.385617	-4.933349	0.293709
41	1	0	-3.323399	-3.431640	0.483140
42	1	0	-2.753324	-3.939477	-1.139571
43	6	0	-3.390692	-1.191276	-2.184911
44	1	0	-3.747203	-0.209223	-1.829458
45	1	0	-3.674635	-1.282561	-3.248325
46	1	0	-3.915573	-1.979289	-1.621744
47	6	0	0.550153	3.356920	0.594544
48	1	0	1.151781	3.653677	-0.285383
49	1	0	1.271212	3.129185	1.404902
50	6	0	-1.489702	2.269021	-1.190707
51	1	0	-2.084031	3.123534	-0.813678
52	1	0	-2.193761	1.432901	-1.361550
53	6	0	-0.386397	4.518095	1.015966
54	1	0	-0.984039	4.260122	1.906943
55	1	0	0.221639	5.405100	1.266914
56	1	0	-1.071217	4.803981	0.199899
57	6	0	-0.794045	2.649052	-2.522265
58	1	0	-1.546215	3.001313	-3.249289
59	1	0	-0.058534	3.458916	-2.377875
60	1	0	-0.271148	1.781622	-2.962075

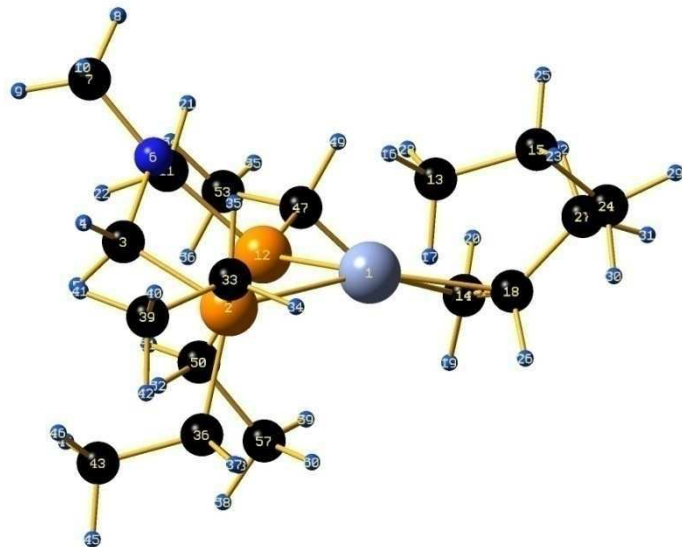
Frequencies --	A	A	A
Red. masses --	50.6158	53.0600	62.1647
Frc consts --	2.9157	2.6318	3.3779
IR Inten --	0.0044	0.0044	0.0077
	0.1427	0.0746	0.0326

Zero-point correction= 0.525537 (Hartree/Particle)
Thermal correction to Energy= 0.555056

ANNEXE

Thermal correction to Enthalpy= 0.556001
Thermal correction to Gibbs Free Energy= 0.465278
Sum of electronic and zero-point Energies= -1491.232666
Sum of electronic and thermal Energies= -1491.203146
Sum of electronic and thermal Enthalpies= -1491.202202
Sum of electronic and thermal Free Energies= -1491.292924

COMPOUND: IcEt (S = 4)



Standard orientation:

Center Number	Atomic Number	Atomic Type	Coordinates (Angstroms)		
			X	Y	Z
1	24	0	1.037776	0.166549	-0.310210
2	15	0	-0.743408	-1.552288	-0.336395
3	6	0	-2.149121	-1.197822	0.860772
4	1	0	-2.470469	-2.164692	1.281371
5	1	0	-3.034284	-0.767761	0.342935
6	7	0	-1.641450	-0.351019	1.943979
7	6	0	-2.276150	-0.663228	3.233610
8	1	0	-1.803455	-0.059590	4.025760
9	1	0	-3.370331	-0.459746	3.245856
10	1	0	-2.114198	-1.726583	3.474297

11	6	0	-1.779222	1.072885	1.640813
12	15	0	-0.761785	1.654939	0.163638
13	6	0	2.615455	-1.547051	0.921822
14	6	0	1.962644	1.978338	-0.978352
15	6	0	4.138257	-1.435272	1.061488
16	1	0	2.201346	-2.421054	1.449393
17	1	0	2.329589	-1.665945	-0.155427
18	6	0	2.884634	0.899472	-0.994793
19	1	0	1.484327	2.315335	-1.907105
20	1	0	2.088787	2.767943	-0.226131
21	1	0	-1.406237	1.642771	2.510258
22	1	0	-2.844674	1.372587	1.483294
23	1	0	4.580231	-2.443786	0.974669
24	6	0	4.795648	-0.508379	0.026947
25	1	0	4.370920	-1.084365	2.084060
26	1	0	2.996289	0.361192	-1.957431
27	6	0	4.133754	0.873217	-0.126408
28	1	0	2.111088	-0.662413	1.380082
29	1	0	5.856947	-0.378637	0.301997
30	1	0	4.798100	-1.009505	-0.961688
31	1	0	4.870787	1.556809	-0.594554
32	1	0	3.918169	1.314035	0.868282
33	6	0	-0.282166	-3.305388	0.141291
34	1	0	0.641909	-3.564220	-0.411678
35	1	0	-0.010176	-3.276439	1.215351
36	6	0	-1.462797	-1.750961	-2.062561
37	1	0	-0.903533	-2.587587	-2.527392
38	1	0	-1.204693	-0.842752	-2.641012
39	6	0	-1.359766	-4.389313	-0.110057
40	1	0	-0.990602	-5.364304	0.254625
41	1	0	-2.301351	-4.170278	0.423613
42	1	0	-1.579972	-4.494234	-1.185383
43	6	0	-2.988674	-2.016148	-2.169100
44	1	0	-3.571339	-1.147659	-1.816887
45	1	0	-3.256938	-2.190089	-3.226194
46	1	0	-3.292268	-2.901687	-1.587985
47	6	0	-0.441107	3.433024	0.640048
48	1	0	0.073803	3.909320	-0.215207
49	1	0	0.288755	3.416118	1.474206
50	6	0	-2.029922	1.822827	-1.198789
51	1	0	-2.842049	2.486678	-0.845039
52	1	0	-2.477402	0.826128	-1.371466
53	6	0	-1.689324	4.262860	1.036550
54	1	0	-2.211045	3.830388	1.907157
55	1	0	-1.375135	5.285745	1.309788
56	1	0	-2.403785	4.347036	0.200569
57	6	0	-1.428847	2.365277	-2.519711
58	1	0	-2.221512	2.472135	-3.280383
59	1	0	-0.963898	3.355557	-2.374053
60	1	0	-0.660062	1.677711	-2.915424

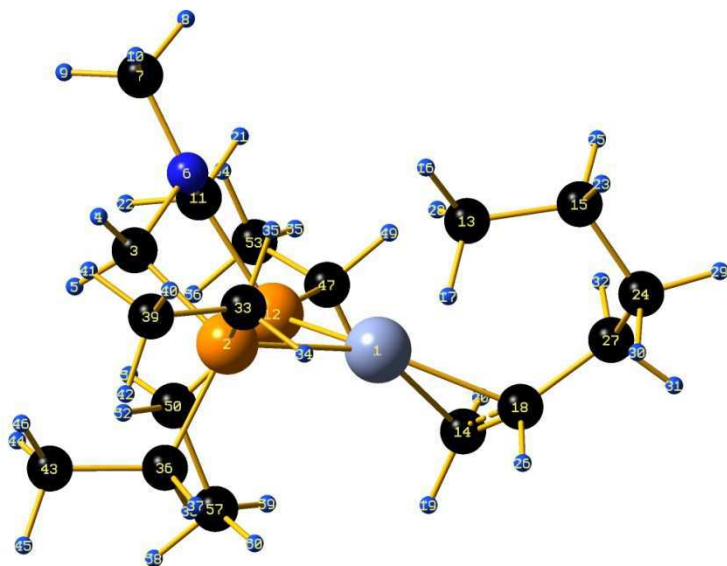
	1	2	3
	A	A	A
Frequencies --	17.1583	40.2271	49.9204
Red. masses --	3.6457	3.4062	2.7720

ANNEXE

Frc consts -- 0.0006 0.0032 0.0041
 IR Inten -- 0.1607 0.0520 0.0648

Zero-point correction= 0.529364 (Hartree/Particle)
 Thermal correction to Energy= 0.559569
 Thermal correction to Enthalpy= 0.560513
 Thermal correction to Gibbs Free Energy= 0.468400
 Sum of electronic and zero-point Energies= -1491.252753
 Sum of electronic and thermal Energies= -1491.222549
 Sum of electronic and thermal Enthalpies= -1491.221605
 Sum of electronic and thermal Free Energies= -1491.313718

COMPOUND: Ic_{Et} (S = 2)



Standard orientation:

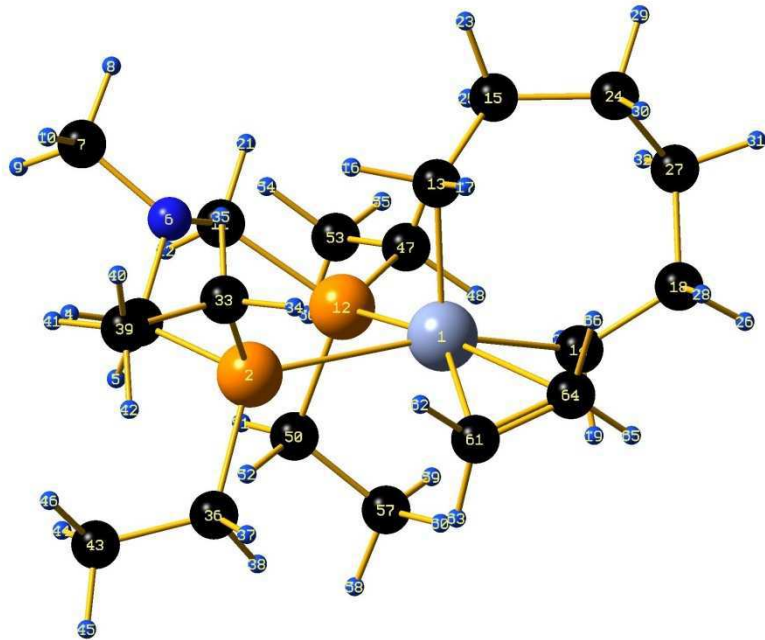
Center Number	Atomic Number	Atomic Type	Coordinates (Angstroms)		
			X	Y	Z
1	24	0	0.973182	-0.207162	-0.476243
2	15	0	-1.211254	-1.257079	-0.366756
3	6	0	-2.321720	-0.548493	0.973197

4	1	0	-2.900878	-1.382464	1.402335
5	1	0	-3.060373	0.167175	0.549808
6	7	0	-1.476835	0.035345	2.019005
7	6	0	-2.080026	-0.099178	3.353424
8	1	0	-1.373100	0.277122	4.111112
9	1	0	-3.036028	0.460747	3.460723
10	1	0	-2.271556	-1.163823	3.565104
11	6	0	-1.148814	1.437237	1.754964
12	15	0	-0.177024	1.734397	0.164053
13	6	0	2.031738	-1.906589	1.132538
14	6	0	2.255968	1.096062	-1.550964
15	6	0	3.538053	-2.147491	1.291272
16	1	0	1.425689	-2.490807	1.844567
17	1	0	1.688648	-2.212838	0.110024
18	6	0	2.881642	-0.154728	-1.312897
19	1	0	1.770189	1.295490	-2.517111
20	1	0	2.639384	1.992804	-1.048909
21	1	0	-0.505838	1.794552	2.578842
22	1	0	-2.057613	2.088363	1.742760
23	1	0	3.705609	-3.218965	1.500900
24	6	0	4.377169	-1.743414	0.068778
25	1	0	3.888807	-1.602009	2.187098
26	1	0	2.776016	-0.918511	-2.110708
27	6	0	4.132781	-0.319135	-0.463914
28	1	0	1.776184	-0.837753	1.354587
29	1	0	5.443765	-1.855298	0.331435
30	1	0	4.191078	-2.464190	-0.752691
31	1	0	5.000203	-0.037832	-1.094735
32	1	0	4.126233	0.411709	0.369775
33	6	0	-1.217283	-3.088828	0.018609
34	1	0	-0.480889	-3.560834	-0.662347
35	1	0	-0.808625	-3.191863	1.043479
36	6	0	-2.117746	-1.131013	-2.006223
37	1	0	-1.841581	-2.040681	-2.576147
38	1	0	-1.684913	-0.272913	-2.556331
39	6	0	-2.578429	-3.819167	-0.094416
40	1	0	-2.451491	-4.878382	0.191556
41	1	0	-3.337041	-3.382722	0.578934
42	1	0	-2.965291	-3.794216	-1.126659
43	6	0	-3.662650	-0.985709	-1.951981
44	1	0	-3.958308	-0.018942	-1.509196
45	1	0	-4.069607	-1.020014	-2.978088
46	1	0	-4.130991	-1.796062	-1.370687
47	6	0	0.788914	3.272846	0.605297
48	1	0	1.247714	3.637365	-0.333867
49	1	0	1.624435	2.955342	1.260559
50	6	0	-1.484828	2.407350	-0.993231
51	1	0	-1.952156	3.287626	-0.510066
52	1	0	-2.276839	1.641583	-1.102678
53	6	0	-0.018159	4.413509	1.276226
54	1	0	-0.455836	4.094730	2.237355
55	1	0	0.654384	5.265114	1.481365
56	1	0	-0.827847	4.779594	0.622571
57	6	0	-0.929892	2.795102	-2.386313
58	1	0	-1.733217	3.234583	-3.002738
59	1	0	-0.120104	3.540223	-2.304661
60	1	0	-0.532867	1.911523	-2.916128

ANNEXE

	1	2	3
	A	A	A
Frequencies --	30.2593	37.5341	57.4700
Red. masses --	3.6396	3.5190	2.9515
Frc consts --	0.0020	0.0029	0.0057
IR Inten --	0.0969	0.0997	0.0796
Zero-point correction=	0.528898 (Hartree/Particle)		
Thermal correction to Energy=	0.559122		
Thermal correction to Enthalpy=	0.560066		
Thermal correction to Gibbs Free Energy=	0.469011		
Sum of electronic and zero-point Energies=	-1491.228854		
Sum of electronic and thermal Energies=	-1491.198630		
Sum of electronic and thermal Enthalpies=	-1491.197686		
Sum of electronic and thermal Free Energies=	-1491.288741		

COMPOUND: **Ib_{Et}**



Standard orientation:

Center Number	Atomic Number	Atomic Type	Coordinates (Angstroms)		
			X	Y	Z
1	24	0	0.664791	-0.890496	-0.422614
2	15	0	-1.971885	-0.597597	-0.142968
3	6	0	-2.535551	1.058143	0.544122
4	1	0	-3.534060	0.912420	0.988871
5	1	0	-2.659383	1.813780	-0.262157
6	7	0	-1.593901	1.461297	1.589046
7	6	0	-2.251369	2.119523	2.726433
8	1	0	-1.507176	2.307626	3.518046
9	1	0	-2.727159	3.089131	2.457357
10	1	0	-3.024354	1.451746	3.140044
11	6	0	-0.503729	2.291787	1.087871
12	15	0	0.555269	1.560153	-0.281837
13	6	0	0.941951	-1.143425	1.569166
14	6	0	2.559325	-0.775896	-1.214173
15	6	0	2.219135	-0.678078	2.266505
16	1	0	0.062845	-0.626018	2.002259
17	1	0	0.797672	-2.238504	1.697318
18	6	0	3.756408	-1.562454	-0.652604
19	1	0	2.342994	-1.097239	-2.262754
20	1	0	2.868312	0.282984	-1.296900
21	1	0	0.191787	2.484655	1.925148
22	1	0	-0.862220	3.287068	0.726765
23	1	0	2.033738	-0.750658	3.359826
24	6	0	3.522111	-1.444541	1.967602
25	1	0	2.383056	0.403241	2.080895
26	1	0	4.582652	-1.503479	-1.390892
27	6	0	4.304774	-1.065651	0.696355
28	1	0	3.525968	-2.640484	-0.556493
29	1	0	4.200030	-1.283447	2.825969
30	1	0	3.310742	-2.533665	1.960091
31	1	0	5.324981	-1.477559	0.807355
32	1	0	4.432669	0.035753	0.658992
33	6	0	-2.629027	-1.726292	1.200064
34	1	0	-2.166425	-2.723356	1.071309
35	1	0	-2.209851	-1.312584	2.139409
36	6	0	-3.041895	-0.885546	-1.659152
37	1	0	-3.179426	-1.981905	-1.750325
38	1	0	-2.443928	-0.573935	-2.539682
39	6	0	-4.164920	-1.882505	1.314641
40	1	0	-4.402953	-2.519407	2.185201
41	1	0	-4.669185	-0.912190	1.465552
42	1	0	-4.588751	-2.364825	0.417926
43	6	0	-4.422141	-0.175371	-1.704443
44	1	0	-4.311090	0.921614	-1.674100
45	1	0	-4.933789	-0.433092	-2.648834
46	1	0	-5.070652	-0.487186	-0.871361
47	6	0	2.111834	2.571606	-0.085360
48	1	0	2.792435	2.289047	-0.909702
49	1	0	2.599416	2.230365	0.848325
50	6	0	-0.183664	2.232146	-1.863038
51	1	0	-0.347089	3.322313	-1.757634
52	1	0	-1.177516	1.765949	-2.003822

ANNEXE

53	6	0	1.915454	4.109377	-0.068269
54	1	0	1.281939	4.435367	0.773577
55	1	0	2.899305	4.598014	0.045623
56	1	0	1.470522	4.472468	-1.010291
57	6	0	0.708558	1.938590	-3.098452
58	1	0	0.210810	2.300131	-4.014758
59	1	0	1.684268	2.447149	-3.020116
60	1	0	0.894475	0.855458	-3.211519
61	6	0	-0.242526	-3.042883	-1.272774
62	1	0	-1.011575	-3.287246	-0.534714
63	1	0	-0.591862	-2.718162	-2.261309
64	6	0	1.063575	-3.352564	-1.051441
65	1	0	1.812246	-3.266316	-1.842104
66	1	0	1.397315	-3.786344	-0.103219

	1	2	3
	A	A	A
Frequencies --	16.4750	32.1483	37.5317
Red. masses --	2.6442	3.2221	3.0838
Frc consts --	0.0004	0.0020	0.0026
IR Inten --	0.3533	0.5180	0.0240

Zero-point correction= 0.580514 (Hartree/Particle)

Thermal correction to Energy= 0.614726

Thermal correction to Enthalpy= 0.615671

Thermal correction to Gibbs Free Energy= 0.514167

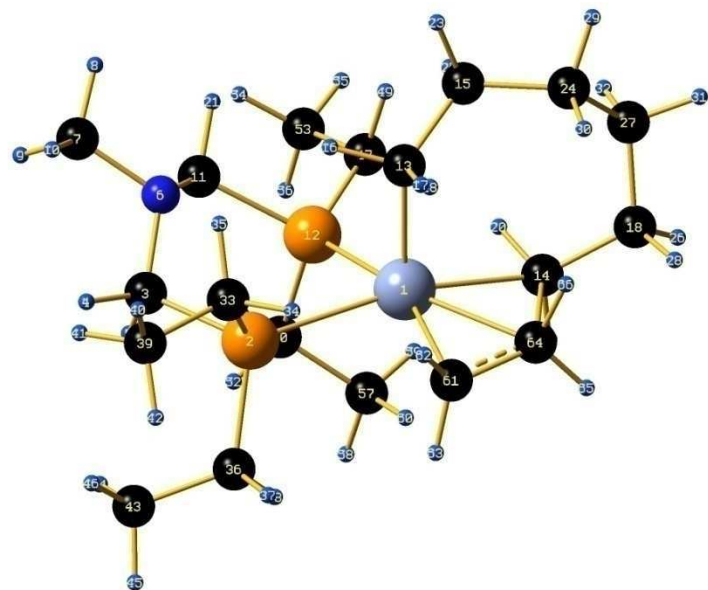
Sum of electronic and zero-point Energies= -1569.669752

Sum of electronic and thermal Energies= -1569.635540

Sum of electronic and thermal Enthalpies= -1569.634596

Sum of electronic and thermal Free Energies= -1569.736099

TRANSITION STATE: Ib_{Et}-TS-Id_{Et}



Standard orientation:

Center Number	Atomic Number	Atomic Type	Coordinates (Angstroms)		
			X	Y	Z
1	24	0	-0.616793	-0.763188	0.416129
2	15	0	1.866282	-0.802035	0.159783
3	6	0	2.697388	0.763182	-0.464889
4	1	0	3.688542	0.478673	-0.854701
5	1	0	2.882741	1.481742	0.363149
6	7	0	1.885807	1.317165	-1.551192
7	6	0	2.695844	1.846660	-2.656686
8	1	0	2.030129	2.156181	-3.479484
9	1	0	3.320013	2.721231	-2.365717
10	1	0	3.359145	1.053777	-3.038801
11	6	0	0.931587	2.324525	-1.094470
12	15	0	-0.289021	1.734310	0.207997
13	6	0	-1.034431	-1.080090	-1.553887
14	6	0	-2.697806	-0.721966	1.114418
15	6	0	-2.367609	-0.680615	-2.190761
16	1	0	-0.201906	-0.534122	-2.042349
17	1	0	-0.852741	-2.167397	-1.683407
18	6	0	-4.089519	-1.240489	0.752511
19	1	0	-2.587121	-0.525111	2.197201
20	1	0	-2.573977	0.247642	0.582653

ANNEXE

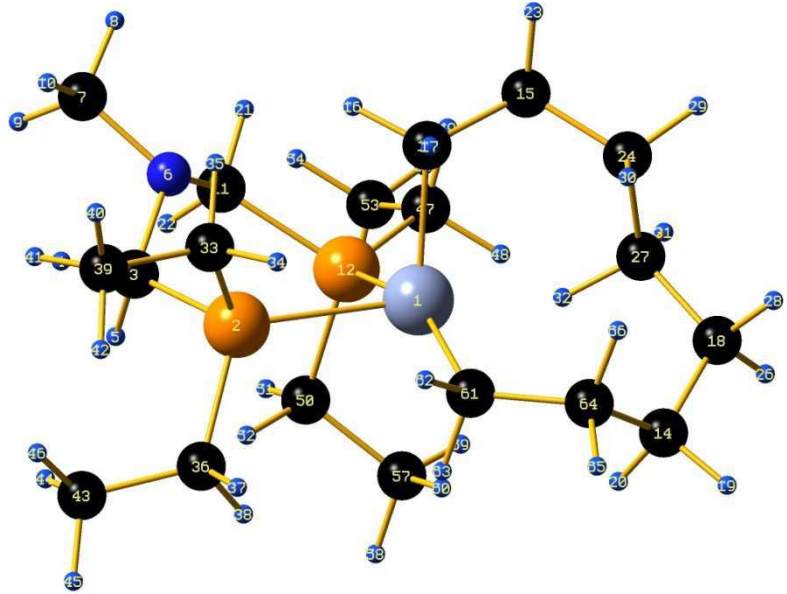
21	1	0	0.323368	2.637908	-1.962296
22	1	0	1.436890	3.240921	-0.700960
23	1	0	-2.220086	-0.751159	-3.289336
24	6	0	-3.627962	-1.509801	-1.838040
25	1	0	-2.576802	0.394060	-2.008884
26	1	0	-4.823357	-0.743907	1.417522
27	6	0	-4.521811	-0.974788	-0.699852
28	1	0	-4.186753	-2.320021	0.980462
29	1	0	-4.259741	-1.545860	-2.743661
30	1	0	-3.342356	-2.563109	-1.643906
31	1	0	-5.532422	-1.405916	-0.821146
32	1	0	-4.647912	0.117760	-0.842627
33	6	0	2.397925	-2.013179	-1.158646
34	1	0	1.803061	-2.934977	-1.021075
35	1	0	2.062967	-1.562358	-2.114304
36	6	0	2.790648	-1.261757	1.725121
37	1	0	2.755107	-2.366919	1.798432
38	1	0	2.194876	-0.876957	2.576989
39	6	0	3.902550	-2.371215	-1.225393
40	1	0	4.077118	-3.045661	-2.082584
41	1	0	4.536795	-1.479228	-1.371688
42	1	0	4.233023	-2.894959	-0.312949
43	6	0	4.255586	-0.764780	1.860188
44	1	0	4.312573	0.336806	1.840810
45	1	0	4.665718	-1.103401	2.828211
46	1	0	4.899482	-1.164530	1.061424
47	6	0	-1.750296	2.857516	-0.098307
48	1	0	-2.493124	2.647232	0.696850
49	1	0	-2.211510	2.526799	-1.050136
50	6	0	0.406302	2.387922	1.815667
51	1	0	0.535341	3.485445	1.751316
52	1	0	1.412868	1.950445	1.960083
53	6	0	-1.440618	4.374943	-0.148323
54	1	0	-0.724183	4.616814	-0.951877
55	1	0	-2.371646	4.933718	-0.349652
56	1	0	-1.034245	4.738345	0.810491
57	6	0	-0.500637	2.019513	3.019789
58	1	0	-0.057166	2.391395	3.959531
59	1	0	-1.505850	2.464088	2.919964
60	1	0	-0.616406	0.922669	3.108285
61	6	0	-0.290591	-2.739823	1.114593
62	1	0	0.180484	-3.300184	0.299080
63	1	0	0.253094	-2.757236	2.069029
64	6	0	-1.707006	-2.650362	1.139744
65	1	0	-2.230342	-2.729616	2.097617
66	1	0	-2.267487	-3.051174	0.290308

-----			1	2	3
A			A	A	A
Frequencies	--	-285.4875	34.4034	38.0182	
Red. masses	--	4.7142	3.5234	3.3877	
Frc consts	--	0.2264	0.0025	0.0029	
IR Inten	--	35.4435	0.0201	0.0824	

Zero-point correction= 0.581757 (Hartree/Particle)
Thermal correction to Energy= 0.614333

Thermal correction to Enthalpy= 0.615277
Thermal correction to Gibbs Free Energy= 0.518739
Sum of electronic and zero-point Energies= -1569.661471
Sum of electronic and thermal Energies= -1569.628895
Sum of electronic and thermal Enthalpies= -1569.627951
Sum of electronic and thermal Free Energies= -1569.724489

COMPOUND: Id_{Et}



Standard orientation:

Center Number	Atomic Number	Atomic Type	Coordinates (Angstroms)		
			X	Y	Z
1	24	0	-0.694585	-0.541413	-0.050594
2	15	0	1.644170	-1.112958	0.161801
3	6	0	2.835515	0.325453	-0.049628
4	1	0	3.812725	-0.105507	-0.326961
5	1	0	2.986303	0.836691	0.927134
6	7	0	2.376032	1.222042	-1.110481
7	6	0	3.474292	1.693938	-1.966776
8	1	0	3.056495	2.278938	-2.802721

ANNEXE

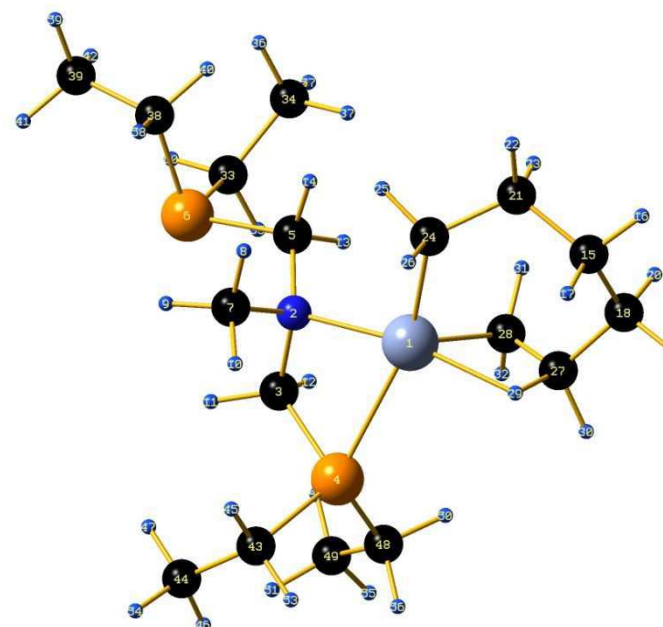
9	1	0	4.210219	2.331939	-1.428243
10	1	0	4.006031	0.828290	-2.393998
11	6	0	1.599450	2.354495	-0.605678
12	15	0	0.005008	1.889584	0.285228
13	6	0	-0.713542	-0.486146	-2.067188
14	6	0	-3.751923	-1.922107	1.221237
15	6	0	-1.997228	0.166025	-2.590803
16	1	0	0.198685	0.042125	-2.403065
17	1	0	-0.653218	-1.550253	-2.374947
18	6	0	-4.467178	-0.932393	0.280716
19	1	0	-4.532186	-2.531112	1.711479
20	1	0	-3.265021	-1.351225	2.040436
21	1	0	1.296623	2.969403	-1.471788
22	1	0	2.200350	3.013132	0.068447
23	1	0	-2.033546	0.065381	-3.694946
24	6	0	-3.262338	-0.458590	-1.979645
25	1	0	-1.987201	1.256734	-2.389636
26	1	0	-5.155714	-0.318388	0.888041
27	6	0	-3.535161	-0.013982	-0.532985
28	1	0	-5.104485	-1.496163	-0.426846
29	1	0	-4.152455	-0.193433	-2.579267
30	1	0	-3.177725	-1.560010	-2.029485
31	1	0	-3.909886	1.026810	-0.548398
32	1	0	-2.579933	0.109996	0.067307
33	6	0	2.142891	-2.287041	-1.194292
34	1	0	1.352919	-3.060139	-1.250147
35	1	0	2.067404	-1.696660	-2.129323
36	6	0	2.079147	-1.891208	1.803565
37	1	0	1.706711	-2.933713	1.762635
38	1	0	1.465606	-1.378212	2.571485
39	6	0	3.535917	-2.953376	-1.082581
40	1	0	3.724136	-3.549757	-1.992899
41	1	0	4.347215	-2.209042	-0.999801
42	1	0	3.588969	-3.634754	-0.217707
43	6	0	3.570730	-1.862109	2.232190
44	1	0	3.945196	-0.828969	2.327641
45	1	0	3.670284	-2.345088	3.220436
46	1	0	4.212470	-2.406477	1.523031
47	6	0	-1.097243	3.348602	-0.103178
48	1	0	-2.058363	3.174645	0.419216
49	1	0	-1.319636	3.297320	-1.187414
50	6	0	0.418836	2.134211	2.090294
51	1	0	0.833545	3.147473	2.252730
52	1	0	1.212972	1.407929	2.356072
53	6	0	-0.529076	4.741167	0.269602
54	1	0	0.421748	4.945969	-0.251997
55	1	0	-1.249165	5.524717	-0.025579
56	1	0	-0.362824	4.831642	1.356366
57	6	0	-0.823435	1.902954	2.990893
58	1	0	-0.548679	2.002647	4.055095
59	1	0	-1.617941	2.637862	2.775080
60	1	0	-1.239932	0.888780	2.840237
61	6	0	-1.240909	-2.382441	0.619442
62	1	0	-0.581845	-3.179015	0.220248
63	1	0	-0.942156	-2.244321	1.691679
64	6	0	-2.704824	-2.864142	0.578194
65	1	0	-2.749493	-3.833676	1.114219

66	1	0	-2.998567	-3.102138	-0.461945

		1		2	3
		A		A	A
Frequencies --		18.6978		41.1566	47.4300
Red. masses --		3.4363		3.5208	3.5031
Frc consts --		0.0007		0.0035	0.0046
IR Inten --		0.0512		0.0028	0.0844

Zero-point correction= 0.582939 (Hartree/Particle)
 Thermal correction to Energy= 0.615903
 Thermal correction to Enthalpy= 0.616848
 Thermal correction to Gibbs Free Energy= 0.518182
 Sum of electronic and zero-point Energies= -1569.698863
 Sum of electronic and thermal Energies= -1569.665899
 Sum of electronic and thermal Enthalpies= -1569.664955
 Sum of electronic and thermal Free Energies= -1569.763620

COMPOUND: IIIaEt



ANNEXE

Standard orientation:

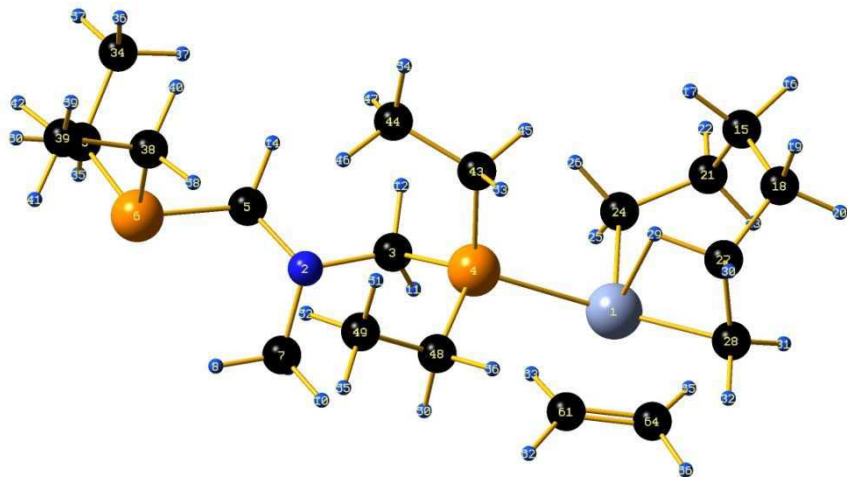
Center Number	Atomic Number	Atomic Type	Coordinates (Angstroms)		
			X	Y	Z
1	24	0	1.484761	-0.566886	-0.393047
2	7	0	-0.481069	0.170201	-0.547689
3	6	0	-0.322896	1.531347	0.080185
4	15	0	1.478318	2.021742	-0.164664
5	6	0	-1.546733	-0.635339	0.140933
6	15	0	-3.283657	0.146029	0.058036
7	6	0	-0.768468	0.299717	-2.003562
8	1	0	-0.849120	-0.703362	-2.449402
9	1	0	-1.711662	0.855718	-2.163684
10	1	0	0.050642	0.848436	-2.499432
11	1	0	-1.075186	2.238995	-0.312835
12	1	0	-0.493891	1.423437	1.163429
13	1	0	-1.234248	-0.741218	1.193561
14	1	0	-1.533837	-1.640957	-0.311599
15	6	0	3.443693	-3.535105	-0.424113
16	1	0	3.873206	-4.550223	-0.351456
17	1	0	3.913755	-3.073089	-1.316999
18	6	0	3.873198	-2.753683	0.829353
19	1	0	4.977026	-2.728682	0.862050
20	1	0	3.546131	-3.290141	1.739142
21	6	0	1.926598	-3.650402	-0.660214
22	1	0	1.755979	-4.486329	-1.368693
23	1	0	1.428915	-3.957765	0.280605
24	6	0	1.242804	-2.395439	-1.215365
25	1	0	0.159627	-2.586960	-1.353642
26	1	0	1.657937	-2.150549	-2.229213
27	6	0	3.347866	-1.305583	0.909945
28	6	0	1.941026	-1.100445	1.459111
29	1	0	3.433167	-0.900594	-0.171086
30	1	0	4.062658	-0.638313	1.423209
31	1	0	1.433524	-2.022312	1.783051
32	1	0	1.855835	-0.307729	2.221322
33	6	0	-3.889953	-0.279442	1.787890
34	6	0	-3.849333	-1.765329	2.220342
35	1	0	-3.299413	0.343466	2.489661
36	1	0	-4.488195	-2.388938	1.572437
37	1	0	-2.822389	-2.172197	2.194847
38	6	0	-4.155768	-1.146090	-0.989079
39	6	0	-5.684541	-0.886329	-1.042183
40	1	0	-3.954782	-2.168687	-0.613665
41	1	0	-5.900706	0.130106	-1.415079
42	1	0	-6.141168	-0.995681	-0.043036
43	6	0	1.502520	3.322904	-1.506585
44	6	0	0.573829	4.550237	-1.334858
45	1	0	1.271923	2.802670	-2.457675
46	1	0	0.892828	5.183345	-0.491983
47	1	0	-0.476396	4.250988	-1.174082
48	6	0	1.973445	2.881230	1.420796
49	6	0	0.923125	3.770201	2.136706

50	1	0	2.315364	2.084161	2.110392
51	1	0	0.624656	4.631476	1.520210
52	1	0	0.018012	3.196781	2.401552
53	1	0	2.558298	3.650577	-1.588420
54	1	0	0.609808	5.166635	-2.250616
55	1	0	1.357010	4.156785	3.075959
56	1	0	2.872179	3.479263	1.169321
57	1	0	-4.223012	-1.866251	3.255092
58	1	0	-3.734698	-1.078843	-2.012030
59	1	0	-6.170226	-1.611634	-1.717641
60	1	0	-4.928734	0.100198	1.846999

	1	2	3
	A	A	A
Frequencies --	22.6661	30.2669	37.3854
Red. masses --	3.4838	3.7009	2.8292
Frc consts --	0.0011	0.0020	0.0023
IR Inten --	0.0570	0.2375	0.2328
Zero-point correction=		0.527248 (Hartree/Particle)	
Thermal correction to Energy=		0.557578	
Thermal correction to Enthalpy=		0.558522	
Thermal correction to Gibbs Free Energy=		0.464427	
Sum of electronic and zero-point Energies=		-1491.234965	
Sum of electronic and thermal Energies=		-1491.204635	
Sum of electronic and thermal Enthalpies=		-1491.203691	
Sum of electronic and thermal Free Energies=		-1491.297786	

ANNEXE

COMPOUND: IVa_{Et}



Standard orientation:

Center Number	Atomic Number	Atomic Type	Coordinates (Angstroms)		
			X	Y	Z
1	24	0	2.965921	-0.575200	-0.148076
2	7	0	-1.976468	-0.848117	-0.393536
3	6	0	-0.646795	-0.363302	-0.736052
4	15	0	0.622887	-0.276340	0.665317
5	6	0	-3.041110	-0.109808	-1.106270
6	15	0	-4.759860	-0.523949	-0.432140
7	6	0	-2.075281	-2.295544	-0.615894
8	1	0	-3.081273	-2.641100	-0.332331
9	1	0	-1.897950	-2.569834	-1.682865
10	1	0	-1.338395	-2.830264	0.004564
11	1	0	-0.180605	-0.952731	-1.558716
12	1	0	-0.701040	0.678045	-1.100845
13	1	0	-3.040550	-0.335058	-2.199651
14	1	0	-2.845370	0.971429	-0.991875
15	6	0	4.423179	2.627219	-0.535655
16	1	0	5.061834	3.455506	-0.889608
17	1	0	3.487522	3.101651	-0.175579
18	6	0	5.143762	1.958189	0.647514
19	1	0	5.234081	2.696139	1.463863
20	1	0	6.176526	1.694465	0.355215
21	6	0	4.080046	1.708651	-1.724497

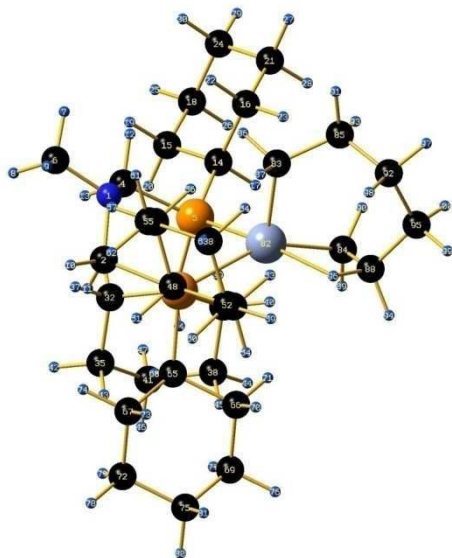
22	1	0	3.933541	2.348163	-2.619537
23	1	0	4.943828	1.060376	-1.971234
24	6	0	2.802099	0.880658	-1.549268
25	1	0	2.541906	0.332123	-2.476657
26	1	0	1.949860	1.542065	-1.295763
27	6	0	4.470380	0.685115	1.206519
28	6	0	4.860951	-0.626740	0.567604
29	1	0	3.321421	0.870616	1.110892
30	1	0	4.546985	0.618015	2.306863
31	1	0	5.711272	-0.578652	-0.125274
32	1	0	4.959810	-1.472946	1.269888
33	6	0	-5.801609	0.353238	-1.731226
34	6	0	-5.493671	1.840758	-2.033807
35	1	0	-5.716758	-0.249726	-2.657256
36	1	0	-5.604735	2.465588	-1.131018
37	1	0	-4.470626	1.970566	-2.428323
38	6	0	-4.837101	0.682519	1.005159
39	6	0	-6.235719	0.663266	1.677482
40	1	0	-4.579742	1.712800	0.689149
41	1	0	-6.500923	-0.358075	2.002037
42	1	0	-7.014027	1.016696	0.978400
43	6	0	0.335956	1.362369	1.525401
44	6	0	-1.118411	1.899050	1.561503
45	1	0	0.990875	2.105662	1.028852
46	1	0	-1.804456	1.189718	2.046893
47	1	0	-1.494959	2.099967	0.544728
48	6	0	0.252713	-1.579590	1.954864
49	6	0	-1.040409	-1.393985	2.791631
50	1	0	0.240599	-2.560075	1.439963
51	1	0	-0.979383	-0.485043	3.413475
52	1	0	-1.922220	-1.322879	2.135889
53	1	0	0.723738	1.239620	2.556877
54	1	0	-1.138773	2.850818	2.121940
55	1	0	-1.162259	-2.258108	3.468454
56	1	0	1.135557	-1.595419	2.627923
57	1	0	-6.196829	2.224551	-2.794952
58	1	0	-4.067112	0.357071	1.732629
59	1	0	-6.250080	1.323238	2.562638
60	1	0	-6.852308	0.248643	-1.396292
61	6	0	2.568054	-2.401965	-1.372929
62	1	0	2.083592	-3.108237	-0.685429
63	1	0	1.938194	-1.982523	-2.166458
64	6	0	3.942803	-2.302101	-1.425457
65	1	0	4.441524	-1.744104	-2.225776
66	1	0	4.586433	-2.910765	-0.784502

	1	2	3
Frequencies --	A	A	A
Red. masses --	-13.9026	11.3777	22.5030
Frc consts --	3.1858	3.7174	3.1825
IR Inten --	0.0004	0.0003	0.0009
IR Inten --	0.2087	0.2557	0.1814
Zero-point correction=		0.578093 (Hartree/Particle)	
Thermal correction to Energy=		0.611794	
Thermal correction to Enthalpy=		0.612738	
Thermal correction to Gibbs Free Energy=		0.509424	
Sum of electronic and zero-point Energies=		-1569.643674	

ANNEXE

Sum of electronic and thermal Energies= -1569.609973
Sum of electronic and thermal Enthalpies= -1569.609029
Sum of electronic and thermal Free Energies= -1569.712343

COMPOUND: Ia_{Cy}



Standard orientation:

Center Number	Atomic Number	Atomic Type	Coordinates (Angstroms)		
			X	Y	Z
1	7	0	-0.085062	-0.448043	-2.624210
2	6	0	0.845899	0.620955	-2.249504
3	15	0	1.662817	0.252267	-0.586447
4	6	0	-1.469877	-0.224669	-2.207807
5	15	0	-1.773986	0.010854	-0.367448
6	6	0	-0.051864	-0.754062	-4.059892
7	1	0	-0.683287	-1.636373	-4.258380
8	1	0	-0.413584	0.082359	-4.700373
9	1	0	0.978176	-1.005579	-4.360589
10	1	0	1.640913	0.690365	-3.010984
11	1	0	0.370924	1.626157	-2.198566
12	1	0	-2.041856	-1.133937	-2.466910

13	1	0	-1.949174	0.618340	-2.759329
14	6	0	-3.510836	-0.664194	-0.143627
15	6	0	-4.558750	-0.099971	-1.145530
16	6	0	-3.502128	-2.221498	-0.179033
17	1	0	-3.803540	-0.358405	0.882687
18	6	0	-5.964792	-0.671801	-0.829068
19	1	0	-4.280689	-0.390857	-2.177635
20	1	0	-4.586191	1.003003	-1.098154
21	6	0	-4.916359	-2.777803	0.122843
22	1	0	-3.188175	-2.571884	-1.183653
23	1	0	-2.774504	-2.606821	0.558191
24	6	0	-5.954829	-2.216618	-0.874801
25	1	0	-6.695049	-0.268397	-1.554384
26	1	0	-6.273616	-0.336852	0.181090
27	1	0	-4.892969	-3.882004	0.076267
28	1	0	-5.205807	-2.490331	1.153338
29	1	0	-6.960127	-2.609543	-0.638267
30	1	0	-5.697042	-2.551427	-1.899344
31	6	0	-1.847828	1.870590	-0.013671
32	6	0	-2.294560	2.813142	-1.167071
33	6	0	-2.695606	2.157981	1.262404
34	1	0	-0.798160	2.141981	0.233676
35	6	0	-2.124972	4.292230	-0.730080
36	1	0	-3.355638	2.623200	-1.412325
37	1	0	-1.698074	2.632646	-2.079680
38	6	0	-2.520119	3.636485	1.691779
39	1	0	-3.763521	1.971957	1.039035
40	1	0	-2.396167	1.486561	2.088717
41	6	0	-2.938090	4.590429	0.549632
42	1	0	-2.443379	4.956598	-1.554206
43	1	0	-1.050573	4.489466	-0.536301
44	1	0	-3.122729	3.831911	2.597560
45	1	0	-1.456164	3.814832	1.949859
46	1	0	-2.790594	5.641475	0.857216
47	1	0	-4.016536	4.452696	0.336478
48	6	0	3.309821	-0.527926	-1.057125
49	6	0	4.087753	-0.985853	0.211471
50	6	0	3.136206	-1.727342	-2.032414
51	1	0	3.909797	0.250989	-1.574090
52	6	0	5.464709	-1.580324	-0.179330
53	1	0	3.490029	-1.757662	0.739069
54	1	0	4.230197	-0.136901	0.904767
55	6	0	4.520225	-2.303408	-2.421687
56	1	0	2.536507	-2.517476	-1.542611
57	1	0	2.594925	-1.417292	-2.943674
58	6	0	5.297588	-2.758539	-1.165953
59	1	0	5.993735	-1.912377	0.732866
60	1	0	6.078587	-0.789016	-0.653540
61	1	0	4.382239	-3.151101	-3.117647
62	1	0	5.103047	-1.523951	-2.951824
63	1	0	6.287556	-3.156684	-1.452985
64	1	0	4.738812	-3.575778	-0.667643
65	6	0	2.063198	1.981387	0.053878
66	6	0	2.287825	1.994452	1.594105
67	6	0	3.223818	2.716002	-0.669410
68	1	0	1.133907	2.562837	-0.140436
69	6	0	2.396411	3.450795	2.108791

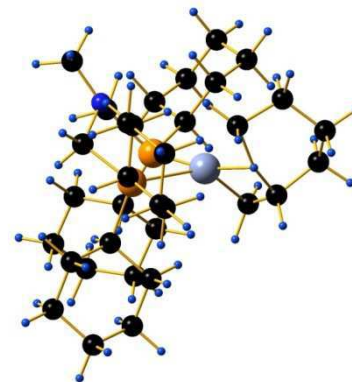
ANNEXE

70	1	0	3.218644	1.447525	1.837462
71	1	0	1.452750	1.471498	2.106869
72	6	0	3.326173	4.174157	-0.150058
73	1	0	4.176291	2.191598	-0.461173
74	1	0	3.064366	2.716123	-1.764831
75	6	0	3.537615	4.200804	1.381771
76	1	0	2.570657	3.450611	3.200442
77	1	0	1.435078	3.971612	1.921049
78	1	0	4.158827	4.691538	-0.660713
79	1	0	2.391077	4.714029	-0.401338
80	1	0	3.590797	5.245271	1.738683
81	1	0	4.503733	3.715772	1.625041
82	24	0	0.025179	-0.879324	0.979036
83	6	0	0.138645	-2.809986	0.367230
84	6	0	-0.895891	-1.032476	2.751203
85	6	0	-0.110123	-3.926227	1.382491
86	1	0	-0.565078	-2.862923	-0.485750
87	1	0	1.166677	-2.881394	-0.042350
88	6	0	0.472161	-1.471691	3.244762
89	1	0	-1.224815	-0.059735	3.156130
90	1	0	-1.688744	-1.786751	2.854174
91	1	0	-0.017544	-4.893815	0.845489
92	6	0	0.872636	-3.957541	2.570024
93	1	0	-1.153366	-3.896904	1.753317
94	1	0	0.858153	-0.774724	4.010299
95	6	0	0.610792	-2.941585	3.694455
96	1	0	1.288671	-1.334010	2.421877
97	1	0	0.865166	-4.966354	3.020360
98	1	0	1.900397	-3.808871	2.178875
99	1	0	1.436764	-3.014511	4.424727
100	1	0	-0.311129	-3.214412	4.240442

	1	2	3
Frequencies --	13.3794	19.5511	26.2746
Red. masses --	3.5235	3.3941	4.1423
Frc consts --	0.0004	0.0008	0.0017
IR Inten --	0.0098	0.0909	0.0252

Zero-point correction=	0.899118 (Hartree/Particle)
Thermal correction to Energy=	0.941913
Thermal correction to Enthalpy=	0.942858
Thermal correction to Gibbs Free Energy=	0.821718
Sum of electronic and zero-point Energies=	-2110.877812
Sum of electronic and thermal Energies=	-2110.835016
Sum of electronic and thermal Enthalpies=	-2110.834072
Sum of electronic and thermal Free Energies=	-2110.955212

TRANSITION STATE: Ia_{Cy}-TS-Ic_{Cy}



Standard orientation:

Center Number	Atomic Number	Atomic Type	Coordinates (Angstroms)		
			X	Y	Z
1	7	0	-0.049922	-0.479061	2.647463
2	6	0	-1.041553	0.547668	2.308366
3	15	0	-1.710019	0.277663	0.568222
4	6	0	1.315924	-0.082666	2.297835
5	15	0	1.638543	0.086392	0.443920
6	6	0	-0.116935	-0.865051	4.063825
7	1	0	0.587104	-1.693125	4.249611
8	1	0	0.131270	-0.033948	4.762164
9	1	0	-1.132158	-1.227261	4.295749
10	1	0	-1.888194	0.472742	3.010258
11	1	0	-0.646057	1.585612	2.399653
12	1	0	1.990656	-0.885838	2.640001
13	1	0	1.631264	0.846404	2.826373
14	6	0	3.271769	-0.824499	0.248049
15	6	0	4.418055	-0.382211	1.199284
16	6	0	3.030587	-2.357303	0.368565
17	1	0	3.589344	-0.614773	-0.794276
18	6	0	5.713145	-1.174295	0.875133
19	1	0	4.132188	-0.582052	2.250517
20	1	0	4.608885	0.701146	1.098060
21	6	0	4.329881	-3.138590	0.049559
22	1	0	2.704030	-2.606926	1.397918
23	1	0	2.220698	-2.666061	-0.324131
24	6	0	5.474537	-2.697256	0.991185
25	1	0	6.518534	-0.856779	1.562461
26	1	0	6.036479	-0.931353	-0.156467
27	1	0	4.144495	-4.223830	0.149904
28	1	0	4.621446	-2.939884	-1.001001
29	1	0	6.400996	-3.247019	0.745550

ANNEXE

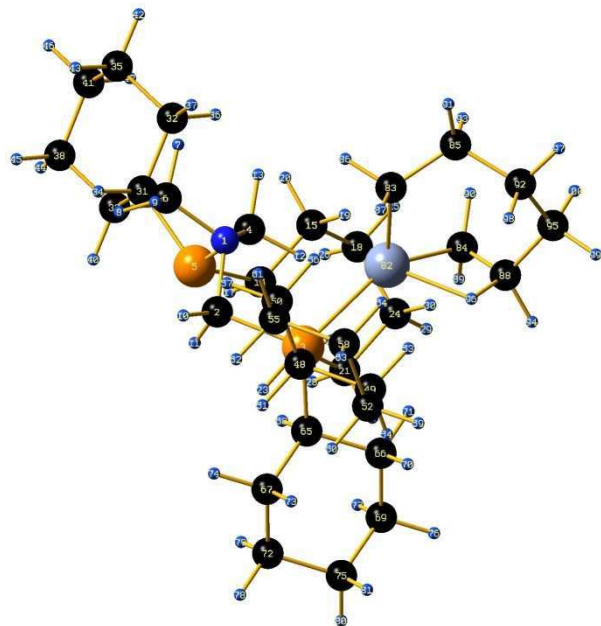
30	1	0	5.203750	-2.946745	2.036457
31	6	0	1.988746	1.910122	0.063441
32	6	0	2.503154	2.802371	1.228854
33	6	0	2.938059	2.047619	-1.165313
34	1	0	1.007149	2.319836	-0.251952
35	6	0	2.573878	4.281374	0.764179
36	1	0	3.510272	2.467080	1.540666
37	1	0	1.834758	2.733569	2.106622
38	6	0	2.994647	3.527226	-1.622673
39	1	0	3.956001	1.719450	-0.880441
40	1	0	2.589455	1.411572	-1.997455
41	6	0	3.486926	4.434799	-0.473014
42	1	0	2.940873	4.909797	1.596246
43	1	0	1.551292	4.626698	0.508439
44	1	0	3.661858	3.617227	-2.499410
45	1	0	1.980156	3.847389	-1.936685
46	1	0	3.508486	5.489936	-0.800788
47	1	0	4.521734	4.147357	-0.200878
48	6	0	-3.497591	-0.232773	0.882885
49	6	0	-4.267689	-0.445697	-0.452089
50	6	0	-3.604716	-1.503749	1.776053
51	1	0	-3.975447	0.610662	1.427148
52	6	0	-5.748230	-0.810152	-0.173625
53	1	0	-3.787342	-1.267141	-1.018915
54	1	0	-4.220732	0.465733	-1.075075
55	6	0	-5.092103	-1.845069	2.047210
56	1	0	-3.128826	-2.357238	1.260546
57	1	0	-3.077387	-1.354402	2.737143
58	6	0	-5.849225	-2.068206	0.717865
59	1	0	-6.273299	-0.972149	-1.132868
60	1	0	-6.239679	0.040276	0.339168
61	1	0	-5.151252	-2.747825	2.682426
62	1	0	-5.564747	-1.010411	2.601866
63	1	0	-6.909005	-2.308215	0.918362
64	1	0	-5.404357	-2.932506	0.184965
65	6	0	-1.804412	2.031426	-0.123420
66	6	0	-1.792941	2.047554	-1.678405
67	6	0	-2.960738	2.911048	0.424819
68	1	0	-0.852550	2.498231	0.210898
69	6	0	-1.652439	3.499265	-2.200008
70	1	0	-2.732752	1.608372	-2.062700
71	1	0	-0.953076	1.426610	-2.052325
72	6	0	-2.806039	4.363143	-0.100712
73	1	0	-3.930219	2.504140	0.079117
74	1	0	-2.962903	2.908884	1.531895
75	6	0	-2.788400	4.391614	-1.646793
76	1	0	-1.664553	3.502097	-3.305480
77	1	0	-0.672806	3.905537	-1.873806
78	1	0	-3.633399	4.986044	0.285499
79	1	0	-1.857282	4.787188	0.285294
80	1	0	-2.663419	5.429427	-2.005218
81	1	0	-3.760028	4.021414	-2.029460
82	24	0	-0.105805	-1.031015	-0.839923
83	6	0	-1.238800	-2.910356	-0.637800
84	6	0	1.096911	-0.772523	-2.524289
85	6	0	-0.580504	-4.217128	-1.128447
86	1	0	-1.108835	-2.787287	0.455791

87	1	0	-2.321217	-2.896034	-0.849411
88	6	0	0.110319	-1.771046	-2.900609
89	1	0	0.979951	0.245113	-2.922651
90	1	0	2.144325	-1.096863	-2.461180
91	1	0	-1.177501	-5.077393	-0.770411
92	6	0	-0.419490	-4.289379	-2.659105
93	1	0	0.418687	-4.325498	-0.661472
94	1	0	-0.698442	-1.416790	-3.564146
95	6	0	0.552456	-3.215213	-3.185316
96	1	0	-0.783553	-2.178319	-1.823703
97	1	0	-0.048080	-5.288472	-2.946115
98	1	0	-1.409233	-4.172960	-3.144434
99	1	0	0.692213	-3.328373	-4.276491
100	1	0	1.547747	-3.377512	-2.726586

	1	2	3
	A	A	A
Frequencies --	-986.0942	18.7715	29.2878
Red. masses --	1.1162	4.0000	4.0336
Frc consts --	0.6395	0.0008	0.0020
IR Inten --	233.0281	0.0696	0.0050
Zero-point correction=		0.897969	(Hartree/Particle)
Thermal correction to Energy=		0.939863	
Thermal correction to Enthalpy=		0.940807	
Thermal correction to Gibbs Free Energy=		0.823276	
Sum of electronic and zero-point Energies=		-2110.857185	
Sum of electronic and thermal Energies=		-2110.815291	
Sum of electronic and thermal Enthalpies=		-2110.814347	
Sum of electronic and thermal Free Energies=		-2110.931878	

ANNEXE

COMPOUND: **Ic_{Cy}** (**S = 4**)



Standard orientation:

Center Number	Atomic Number	Atomic Type	Coordinates (Angstroms)		
			X	Y	Z
1	7	0	-0.004572	-0.437696	2.649962
2	6	0	-0.963704	0.615443	2.310446
3	15	0	-1.651627	0.337029	0.581981
4	6	0	1.365441	-0.132094	2.231107
5	15	0	1.640043	0.030453	0.367212
6	6	0	-0.030561	-0.770758	4.080324
7	1	0	0.640899	-1.625176	4.267895
8	1	0	0.286739	0.070519	4.737371
9	1	0	-1.051131	-1.074100	4.367231
10	1	0	-1.807192	0.573256	3.019482
11	1	0	-0.541330	1.643850	2.382330
12	1	0	1.994200	-0.988092	2.531248
13	1	0	1.777036	0.763754	2.751510
14	6	0	3.337145	-0.764187	0.198984
15	6	0	4.406525	-0.246324	1.203618
16	6	0	3.224210	-2.314549	0.279487
17	1	0	3.677078	-0.508562	-0.825735

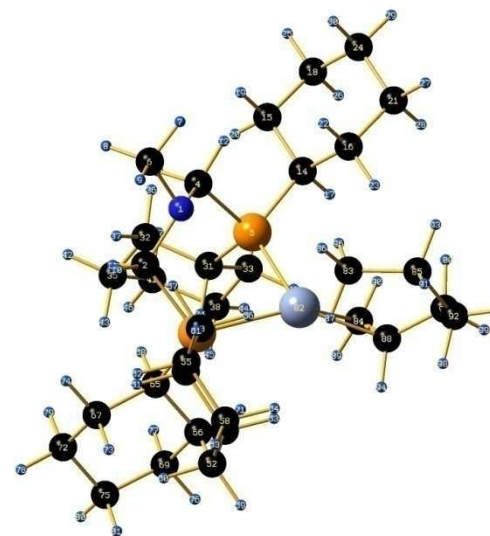
18	6	0	5.776648	-0.911304	0.910541
19	1	0	4.103805	-0.500989	2.237981
20	1	0	4.501392	0.852577	1.138742
21	6	0	4.600114	-2.973179	0.005017
22	1	0	2.874613	-2.614440	1.288089
23	1	0	2.481031	-2.674125	-0.459263
24	6	0	5.667906	-2.451082	0.994090
25	1	0	6.527602	-0.538493	1.631087
26	1	0	6.111504	-0.620692	-0.105005
27	1	0	4.506614	-4.072014	0.082815
28	1	0	4.912718	-2.733466	-1.030835
29	1	0	6.646745	-2.913809	0.773141
30	1	0	5.385300	-2.742022	2.025397
31	6	0	1.886742	1.869139	-0.052131
32	6	0	2.208965	2.822782	1.133418
33	6	0	2.933958	2.068470	-1.189471
34	1	0	0.910170	2.186385	-0.471952
35	6	0	2.202507	4.295356	0.645193
36	1	0	3.204970	2.577928	1.548758
37	1	0	1.467227	2.709803	1.945703
38	6	0	2.913334	3.542032	-1.670695
39	1	0	3.944742	1.827600	-0.809102
40	1	0	2.715620	1.397038	-2.038298
41	6	0	3.215103	4.506641	-0.502089
42	1	0	2.433812	4.964316	1.494451
43	1	0	1.183573	4.549469	0.286467
44	1	0	3.652847	3.674141	-2.481633
45	1	0	1.911915	3.772494	-2.088092
46	1	0	3.180201	5.554186	-0.852272
47	1	0	4.238806	4.314056	-0.124505
48	6	0	-3.406828	-0.264757	0.910405
49	6	0	-4.148990	-0.535491	-0.429583
50	6	0	-3.448013	-1.531444	1.810678
51	1	0	-3.932528	0.556672	1.442320
52	6	0	-5.610125	-0.977920	-0.165466
53	1	0	-3.618628	-1.341331	-0.978387
54	1	0	-4.142404	0.366720	-1.067536
55	6	0	-4.916062	-1.958460	2.069868
56	1	0	-2.915993	-2.358153	1.305397
57	1	0	-2.936790	-1.344945	2.773444
58	6	0	-5.650720	-2.231142	0.736781
59	1	0	-6.114721	-1.177377	-1.128560
60	1	0	-6.152324	-0.150222	0.333102
61	1	0	-4.928731	-2.859959	2.709518
62	1	0	-5.440129	-1.150105	2.617063
63	1	0	-6.697703	-2.524869	0.932785
64	1	0	-5.158524	-3.075394	0.213313
65	6	0	-1.846732	2.089963	-0.090086
66	6	0	-1.851013	2.116292	-1.645024
67	6	0	-3.043291	2.905227	0.471900
68	1	0	-0.919797	2.607088	0.241643
69	6	0	-1.782312	3.576231	-2.157433
70	1	0	-2.774618	1.638711	-2.023390
71	1	0	-0.988345	1.534802	-2.033330
72	6	0	-2.963260	4.367334	-0.044041
73	1	0	-3.994249	2.454745	0.128405
74	1	0	-3.037430	2.895130	1.578803

ANNEXE

75	6	0	-2.957023	4.407961	-1.589999
76	1	0	-1.801005	3.586884	-3.262708
77	1	0	-0.821425	4.025412	-1.832048
78	1	0	-3.817923	4.945838	0.351672
79	1	0	-2.034450	4.835077	0.340031
80	1	0	-2.885336	5.453204	-1.941249
81	1	0	-3.911929	3.993024	-1.968896
82	24	0	-0.134203	-0.942247	-0.890933
83	6	0	-0.951108	-3.501780	-0.295203
84	6	0	1.175038	-0.782550	-2.555344
85	6	0	-0.856352	-4.658781	-1.295886
86	1	0	-1.320176	-3.820367	0.693921
87	1	0	-1.666148	-2.722171	-0.654616
88	6	0	0.169366	-1.773442	-2.762682
89	1	0	1.050194	0.223826	-2.979818
90	1	0	2.221689	-1.099719	-2.464386
91	1	0	-1.769572	-5.276165	-1.218711
92	6	0	-0.676657	-4.219955	-2.758234
93	1	0	-0.017087	-5.315257	-0.998109
94	1	0	-0.765555	-1.425160	-3.254407
95	6	0	0.483399	-3.238495	-3.016821
96	1	0	0.050181	-3.052656	-0.107736
97	1	0	-0.530867	-5.125522	-3.373175
98	1	0	-1.618309	-3.758334	-3.118741
99	1	0	0.785529	-3.332661	-4.079921
100	1	0	1.378332	-3.537668	-2.433939

	1	2	3
Frequencies --	A 16.1030	A 22.7301	A 31.1250
Red. masses --	4.0836	3.8917	3.9856
Frc consts --	0.0006	0.0012	0.0023
IR Inten --	0.0421	0.2027	0.0689

Zero-point correction=	0.900648 (Hartree/Particle)
Thermal correction to Energy=	0.943632
Thermal correction to Enthalpy=	0.944577
Thermal correction to Gibbs Free Energy=	0.824010
Sum of electronic and zero-point Energies=	-2110.879031
Sum of electronic and thermal Energies=	-2110.836047
Sum of electronic and thermal Enthalpies=	-2110.835103
Sum of electronic and thermal Free Energies=	-2110.955669

COMPOUND: Ic_{Cy} ($S = 2$)

Standard orientation:

Center Number	Atomic Number	Atomic Type	Coordinates (Angstroms)		
			X	Y	Z
1	7	0	-0.024132	-0.523341	2.597000
2	6	0	-1.036475	0.488076	2.286019
3	15	0	-1.675699	0.256247	0.530607
4	6	0	1.327858	-0.126386	2.196198
5	15	0	1.610920	0.053236	0.333889
6	6	0	-0.037900	-0.892027	4.019266
7	1	0	0.681044	-1.710321	4.191206
8	1	0	0.226321	-0.049510	4.697967
9	1	0	-1.041080	-1.259808	4.292054
10	1	0	-1.887726	0.363659	2.975886
11	1	0	-0.672528	1.533711	2.415527
12	1	0	2.006385	-0.941227	2.501105
13	1	0	1.673000	0.791991	2.725058
14	6	0	3.342639	-0.675499	0.187659
15	6	0	4.373336	-0.104845	1.204322
16	6	0	3.299140	-2.228523	0.279500
17	1	0	3.687553	-0.413194	-0.833751
18	6	0	5.776398	-0.708533	0.937162
19	1	0	4.066727	-0.368143	2.235337
20	1	0	4.419282	0.996686	1.136048

ANNEXE

21	6	0	4.707044	-2.827329	0.031342
22	1	0	2.947876	-2.535951	1.285457
23	1	0	2.584045	-2.627473	-0.465840
24	6	0	5.735586	-2.251096	1.031612
25	1	0	6.498727	-0.297146	1.665945
26	1	0	6.113558	-0.410785	-0.075571
27	1	0	4.661098	-3.928642	0.116798
28	1	0	5.024949	-2.581843	-1.001577
29	1	0	6.737283	-2.671376	0.829141
30	1	0	5.450248	-2.546254	2.060956
31	6	0	1.809799	1.901507	-0.080296
32	6	0	2.060083	2.867203	1.112573
33	6	0	2.877386	2.140958	-1.190937
34	1	0	0.834524	2.182756	-0.527895
35	6	0	2.011037	4.338058	0.622060
36	1	0	3.052173	2.662312	1.558270
37	1	0	1.298875	2.724344	1.901996
38	6	0	2.816775	3.613864	-1.671691
39	1	0	3.886926	1.935441	-0.788009
40	1	0	2.702886	1.464916	-2.047043
41	6	0	3.049121	4.587439	-0.494367
42	1	0	2.190317	5.016506	1.476380
43	1	0	0.994398	4.552103	0.231676
44	1	0	3.573860	3.773874	-2.461142
45	1	0	1.819999	3.808440	-2.117159
46	1	0	2.987205	5.633419	-0.845431
47	1	0	4.067214	4.430904	-0.086190
48	6	0	-3.433723	-0.371924	0.802243
49	6	0	-4.158225	-0.611128	-0.553037
50	6	0	-3.490850	-1.661381	1.668563
51	1	0	-3.972029	0.432272	1.347659
52	6	0	-5.626165	-1.046483	-0.313437
53	1	0	-3.626815	-1.410269	-1.110427
54	1	0	-4.136497	0.302914	-1.173129
55	6	0	-4.964720	-2.076134	1.911631
56	1	0	-2.972894	-2.482585	1.140253
57	1	0	-2.978816	-1.509976	2.637142
58	6	0	-5.690427	-2.314610	0.567136
59	1	0	-6.121129	-1.225330	-1.285531
60	1	0	-6.167054	-0.222276	0.192306
61	1	0	-4.992503	-2.990130	2.532785
62	1	0	-5.483323	-1.272654	2.471026
63	1	0	-6.742856	-2.598818	0.747367
64	1	0	-5.203161	-3.155453	0.033687
65	6	0	-1.884021	2.035203	-0.061673
66	6	0	-1.903933	2.153916	-1.612703
67	6	0	-3.077482	2.812912	0.557317
68	1	0	-0.957869	2.539611	0.290213
69	6	0	-1.834549	3.642697	-2.034360
70	1	0	-2.834071	1.704753	-2.008920
71	1	0	-1.050840	1.592068	-2.047459
72	6	0	-2.996532	4.303795	0.135805
73	1	0	-4.031014	2.386511	0.191008
74	1	0	-3.065569	2.733185	1.661515
75	6	0	-2.999664	4.443307	-1.404855
76	1	0	-1.864515	3.722116	-3.136644
77	1	0	-0.868191	4.067331	-1.692372

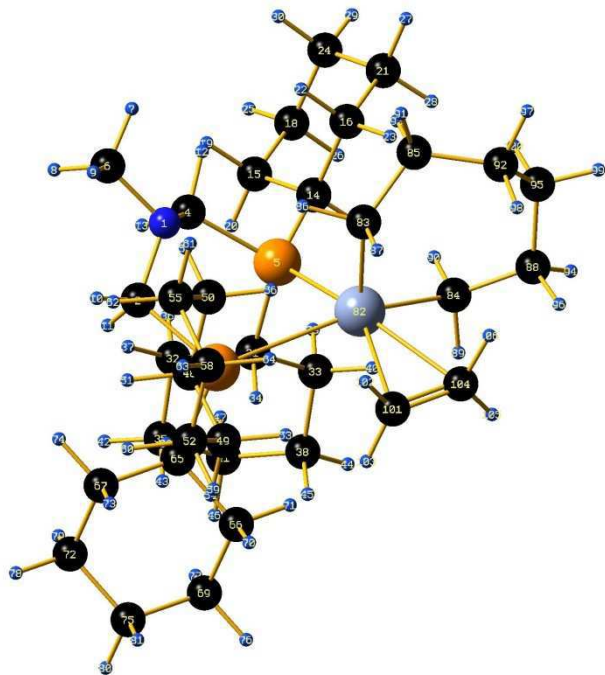
78	1	0	-3.846861	4.858731	0.572588
79	1	0	-2.063906	4.743689	0.543213
80	1	0	-2.923247	5.508585	-1.688751
81	1	0	-3.959956	4.060460	-1.803682
82	24	0	-0.112176	-0.973847	-0.892768
83	6	0	-0.737975	-3.424739	-0.211255
84	6	0	1.144239	-0.736824	-2.571793
85	6	0	-0.514265	-4.649345	-1.104807
86	1	0	-1.095034	-3.686460	0.798173
87	1	0	-1.515627	-2.748107	-0.646201
88	6	0	0.240469	-1.820234	-2.750046
89	1	0	0.902690	0.254411	-2.984978
90	1	0	2.219576	-0.938036	-2.491826
91	1	0	-1.359494	-5.348047	-0.968752
92	6	0	-0.371308	-4.327889	-2.601296
93	1	0	0.385628	-5.186620	-0.750219
94	1	0	-0.728113	-1.578515	-3.237901
95	6	0	0.684224	-3.260551	-2.948437
96	1	0	0.223997	-2.876589	-0.040342
97	1	0	-0.128993	-5.264964	-3.132999
98	1	0	-1.352844	-3.999601	-2.999212
99	1	0	0.958070	-3.380854	-4.016303
100	1	0	1.619426	-3.447988	-2.383012

1	2	3	A
Frequencies --	12.1472	29.8092	32.4357
Red. masses --	4.1143	3.6970	4.1496
Frc consts --	0.0004	0.0019	0.0026
IR Inten --	0.0078	0.1012	0.0548

Zero-point correction=	0.901065 (Hartree/Particle)
Thermal correction to Energy=	0.943774
Thermal correction to Enthalpy=	0.944718
Thermal correction to Gibbs Free Energy=	0.825673
Sum of electronic and zero-point Energies=	-2110.854279
Sum of electronic and thermal Energies=	-2110.811570
Sum of electronic and thermal Enthalpies=	-2110.810626
Sum of electronic and thermal Free Energies=	-2110.929671

ANNEXE

COMPOUND: **Ib_{Cy}**



Standard orientation:

Center Number	Atomic Number	Atomic Type	Coordinates (Angstroms)		
			X	Y	Z
1	7	0	-0.093344	-0.362500	2.605198
2	6	0	-1.272976	0.384427	2.174159
3	15	0	-1.832634	-0.029518	0.408572
4	6	0	1.153726	0.322455	2.281589
5	15	0	1.598206	0.414459	0.458469
6	6	0	-0.136985	-0.679055	4.040644
7	1	0	0.731226	-1.306450	4.302392
8	1	0	-0.126214	0.222157	4.694593
9	1	0	-1.049178	-1.258446	4.258678
10	1	0	-2.114500	0.124843	2.838362
11	1	0	-1.136167	1.487340	2.257601
12	1	0	1.979484	-0.261938	2.723630
13	1	0	1.209872	1.344327	2.725542
14	6	0	3.484561	0.426139	0.560860

15	6	0	4.070367	1.503513	1.520860
16	6	0	4.043078	-0.975140	0.934150
17	1	0	3.830700	0.658491	-0.467568
18	6	0	5.621141	1.489653	1.459688
19	1	0	3.751265	1.288668	2.559288
20	1	0	3.703442	2.509265	1.253116
21	6	0	5.592166	-0.976499	0.881861
22	1	0	3.719062	-1.250934	1.958151
23	1	0	3.647469	-1.733198	0.237446
24	6	0	6.178633	0.096611	1.825581
25	1	0	6.018939	2.259094	2.146704
26	1	0	5.943728	1.755729	0.433398
27	1	0	5.965879	-1.979951	1.156616
28	1	0	5.917667	-0.769377	-0.157099
29	1	0	7.281738	0.099503	1.761080
30	1	0	5.904549	-0.145584	2.871763
31	6	0	1.134879	2.118978	-0.240869
32	6	0	0.990130	3.300947	0.760066
33	6	0	2.099187	2.512890	-1.401630
34	1	0	0.136375	1.960477	-0.704071
35	6	0	0.486144	4.570152	0.021132
36	1	0	1.969979	3.518907	1.222619
37	1	0	0.285320	3.044045	1.572764
38	6	0	1.574120	3.776216	-2.129100
39	1	0	3.100711	2.731699	-0.986389
40	1	0	2.201176	1.679880	-2.122958
41	6	0	1.431194	4.953977	-1.138843
42	1	0	0.399439	5.403065	0.742976
43	1	0	-0.526621	4.374052	-0.386440
44	1	0	2.266405	4.042325	-2.948694
45	1	0	0.586655	3.553085	-2.581666
46	1	0	1.046169	5.848420	-1.661205
47	1	0	2.428451	5.209432	-0.729252
48	6	0	-3.361280	-1.063738	0.867002
49	6	0	-4.411090	-1.289495	-0.255674
50	6	0	-2.935055	-2.429798	1.478243
51	1	0	-3.866734	-0.478692	1.666916
52	6	0	-5.648549	-2.024001	0.325835
53	1	0	-3.982582	-1.913987	-1.059356
54	1	0	-4.723807	-0.329113	-0.702032
55	6	0	-4.171603	-3.171838	2.045151
56	1	0	-2.468840	-3.050290	0.688634
57	1	0	-2.177249	-2.287638	2.271842
58	6	0	-5.237599	-3.379505	0.945315
59	1	0	-6.396014	-2.175550	-0.474338
60	1	0	-6.114124	-1.389430	1.105937
61	1	0	-3.857617	-4.144706	2.465943
62	1	0	-4.608085	-2.573508	2.869322
63	1	0	-6.123116	-3.890315	1.364829
64	1	0	-4.820059	-4.031254	0.151888
65	6	0	-2.533502	1.661669	-0.085714
66	6	0	-2.818306	1.796743	-1.608936
67	6	0	-3.766516	2.121116	0.744129
68	1	0	-1.708584	2.369682	0.148439
69	6	0	-3.205190	3.255948	-1.958185
70	1	0	-3.647054	1.121733	-1.896316
71	1	0	-1.920549	1.502309	-2.189098

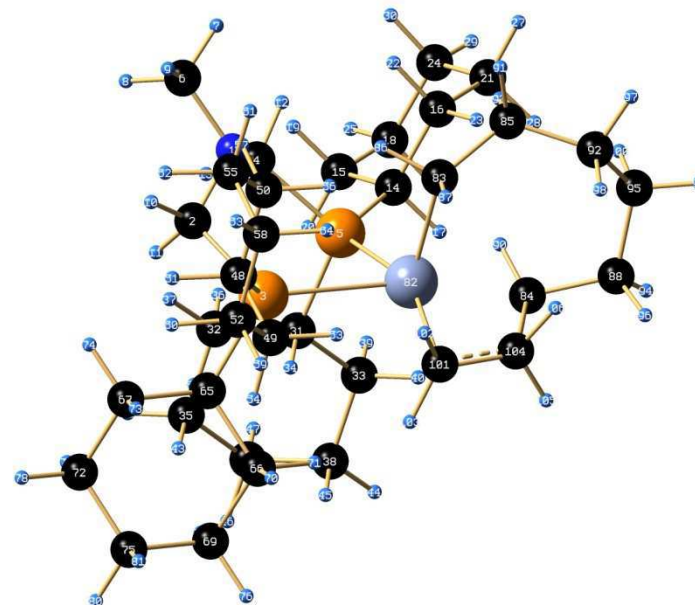
ANNEXE

72	6	0	-4.136734	3.583009	0.381584
73	1	0	-4.630177	1.468138	0.519497
74	1	0	-3.556068	2.048353	1.828251
75	6	0	-4.427048	3.716196	-1.130929
76	1	0	-3.416445	3.337433	-3.040279
77	1	0	-2.343291	3.916408	-1.732675
78	1	0	-5.017311	3.896416	0.971878
79	1	0	-3.294730	4.250373	0.654280
80	1	0	-4.680592	4.762744	-1.379126
81	1	0	-5.302584	3.089318	-1.392124
82	24	0	0.337029	-1.142702	-1.063210
83	6	0	0.412280	-2.899888	-0.060987
84	6	0	1.988494	-1.224151	-2.301846
85	6	0	1.618805	-3.834402	-0.036519
86	1	0	0.157110	-2.549384	0.960737
87	1	0	-0.472421	-3.437150	-0.467048
88	6	0	2.532751	-2.440047	-3.068857
89	1	0	1.732968	-0.405497	-3.018121
90	1	0	2.821822	-0.835198	-1.685737
91	1	0	1.349697	-4.683688	0.628164
92	6	0	2.097014	-4.429041	-1.378841
93	1	0	2.472963	-3.343635	0.465125
94	1	0	3.363765	-2.087928	-3.715349
95	6	0	3.087925	-3.590357	-2.211614
96	1	0	1.784848	-2.850151	-3.772330
97	1	0	2.601355	-5.385683	-1.149563
98	1	0	1.220559	-4.707375	-2.000144
99	1	0	3.609494	-4.280269	-2.901165
100	1	0	3.876878	-3.197497	-1.538134
101	6	0	-1.645471	-1.698829	-2.429447
102	1	0	-2.143599	-2.329558	-1.688705
103	1	0	-2.117657	-0.737480	-2.654291
104	6	0	-0.592851	-2.169471	-3.148615
105	1	0	-0.157875	-1.598285	-3.974135
106	1	0	-0.211215	-3.182637	-2.995418

1	2	3	A
Frequencies --	21.8761	34.3203	36.8777
Red. masses --	3.8635	4.0561	3.9234
Frc consts --	0.0011	0.0028	0.0031
IR Inten --	0.0958	0.1926	0.0963

Zero-point correction= 0.953734 (Hartree/Particle)
 Thermal correction to Energy= 0.999995
 Thermal correction to Enthalpy= 1.000940
 Thermal correction to Gibbs Free Energy= 0.875291
 Sum of electronic and zero-point Energies= -2189.284460
 Sum of electronic and thermal Energies= -2189.238198
 Sum of electronic and thermal Enthalpies= -2189.237254
 Sum of electronic and thermal Free Energies= -2189.362903

TRANSITION STATE: Ib_{Cy}-TS-Id_{Cy}



Standard orientation:

Center Number	Atomic Number	Atomic Type	Coordinates (Angstroms)		
			X	Y	Z
1	7	0	-0.083191	-0.264231	2.670120
2	6	0	-1.252091	0.473379	2.194970
3	15	0	-1.794199	0.004443	0.436364
4	6	0	1.175795	0.402178	2.339580
5	15	0	1.604395	0.424788	0.512214
6	6	0	-0.149446	-0.524221	4.115718
7	1	0	0.711143	-1.145792	4.414103
8	1	0	-0.141357	0.402085	4.733748
9	1	0	-1.068161	-1.089184	4.344110
10	1	0	-2.105893	0.241303	2.853642
11	1	0	-1.111151	1.577966	2.241857

ANNEXE

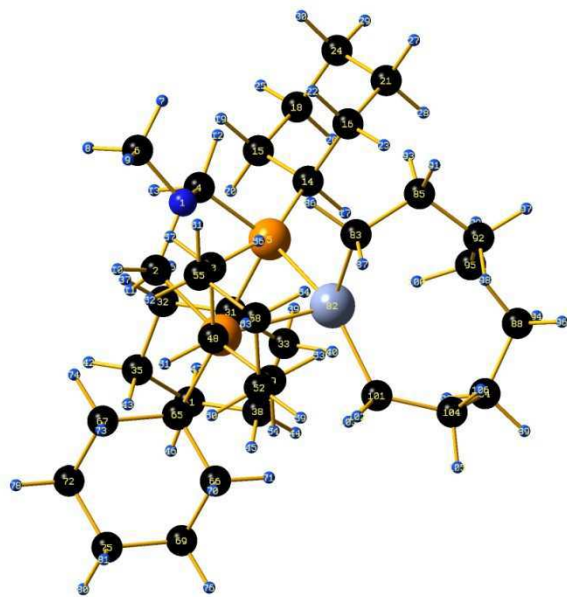
12	1	0	1.991280	-0.179987	2.803040
13	1	0	1.238604	1.433547	2.759547
14	6	0	3.491561	0.344567	0.566360
15	6	0	4.166687	1.456979	1.420815
16	6	0	3.988791	-1.053130	1.038505
17	1	0	3.816111	0.472421	-0.488058
18	6	0	5.711132	1.354655	1.315752
19	1	0	3.867349	1.339083	2.480962
20	1	0	3.843277	2.457821	1.086654
21	6	0	5.532172	-1.145617	0.933709
22	1	0	3.691993	-1.221215	2.093088
23	1	0	3.524760	-1.849538	0.430212
24	6	0	6.207774	-0.035860	1.770177
25	1	0	6.173061	2.149554	1.929756
26	1	0	6.012423	1.525299	0.262977
27	1	0	5.863955	-2.143223	1.275492
28	1	0	5.829513	-1.037429	-0.128475
29	1	0	7.306401	-0.099182	1.669788
30	1	0	5.959867	-0.182008	2.840142
31	6	0	1.200065	2.136418	-0.207026
32	6	0	1.128552	3.346337	0.766611
33	6	0	2.137085	2.463603	-1.409362
34	1	0	0.182512	2.006994	-0.636909
35	6	0	0.642695	4.612368	0.011599
36	1	0	2.129153	3.541270	1.194250
37	1	0	0.441232	3.133487	1.606738
38	6	0	1.636535	3.729024	-2.151028
39	1	0	3.162221	2.647196	-1.037425
40	1	0	2.177094	1.608641	-2.113010
41	6	0	1.564486	4.934266	-1.185343
42	1	0	0.605247	5.466446	0.712530
43	1	0	-0.387933	4.439208	-0.360672
44	1	0	2.312262	3.952070	-2.996945
45	1	0	0.628101	3.531829	-2.568152
46	1	0	1.195748	5.828721	-1.719322
47	1	0	2.582027	5.163919	-0.811876
48	6	0	-3.337434	-1.002906	0.879150
49	6	0	-4.282385	-1.334005	-0.307029
50	6	0	-2.976823	-2.304824	1.649560
51	1	0	-3.902597	-0.346518	1.576920
52	6	0	-5.574968	-2.009225	0.222170
53	1	0	-3.778955	-2.032707	-0.998508
54	1	0	-4.538375	-0.421077	-0.874214
55	6	0	-4.268302	-2.984474	2.172301
56	1	0	-2.448583	-2.997570	0.968460
57	1	0	-2.295988	-2.088919	2.494220
58	6	0	-5.235262	-3.296659	1.007830
59	1	0	-6.243124	-2.240856	-0.627451
60	1	0	-6.109227	-1.301750	0.887160
61	1	0	-4.003438	-3.912731	2.711144
62	1	0	-4.769222	-2.308218	2.893471
63	1	0	-6.160280	-3.760719	1.395335
64	1	0	-4.757038	-4.025166	0.323069
65	6	0	-2.472778	1.688726	-0.117551
66	6	0	-2.684212	1.822004	-1.651224
67	6	0	-3.749327	2.147879	0.646298
68	1	0	-1.664446	2.401675	0.157004

69	6	0	-3.049718	3.282200	-2.018901
70	1	0	-3.496462	1.144805	-1.977737
71	1	0	-1.761583	1.526191	-2.187522
72	6	0	-4.093063	3.613041	0.271197
73	1	0	-4.601559	1.499632	0.368224
74	1	0	-3.601727	2.068947	1.740507
75	6	0	-4.307874	3.751136	-1.253050
76	1	0	-3.208084	3.362547	-3.110118
77	1	0	-2.196442	3.939492	-1.753643
78	1	0	-5.000007	3.928788	0.818759
79	1	0	-3.262223	4.275102	0.587688
80	1	0	-4.541363	4.799768	-1.511763
81	1	0	-5.173527	3.130285	-1.557479
82	24	0	0.125996	-1.081195	-0.987619
83	6	0	0.219747	-2.883229	-0.041982
84	6	0	1.744749	-1.522739	-2.402738
85	6	0	1.392354	-3.863765	-0.068720
86	1	0	0.043620	-2.521065	0.992479
87	1	0	-0.705370	-3.382452	-0.397541
88	6	0	2.433615	-2.667229	-3.147008
89	1	0	1.826576	-0.558722	-2.941794
90	1	0	2.272917	-1.415349	-1.431770
91	1	0	1.138336	-4.666019	0.656821
92	6	0	1.768195	-4.552375	-1.404339
93	1	0	2.297137	-3.386304	0.352240
94	1	0	3.353327	-2.264208	-3.615864
95	6	0	2.847840	-3.857784	-2.262700
96	1	0	1.818651	-3.026405	-3.995103
97	1	0	2.165485	-5.552254	-1.152267
98	1	0	0.856680	-4.749913	-2.002799
99	1	0	3.300873	-4.613742	-2.930203
100	1	0	3.665758	-3.532351	-1.588083
101	6	0	-1.397564	-1.503059	-2.414134
102	1	0	-2.075888	-2.187592	-1.897111
103	1	0	-1.858731	-0.586857	-2.798905
104	6	0	-0.262189	-2.037092	-3.061083
105	1	0	0.088580	-1.581732	-3.992692
106	1	0	-0.077386	-3.110930	-2.983863

1	2	3	A
Frequencies --	-284.2542	30.1207	30.8564
Red. masses --	4.9707	3.9046	3.4531
Frc consts --	0.2366	0.0021	0.0019
IR Inten --	29.8310	0.0038	0.0478
Zero-point correction=			0.954801 (Hartree/Particle)
Thermal correction to Energy=			0.999548
Thermal correction to Enthalpy=			1.000492
Thermal correction to Gibbs Free Energy=			0.878368
Sum of electronic and zero-point Energies=			-2189.275851
Sum of electronic and thermal Energies=			-2189.231104
Sum of electronic and thermal Enthalpies=			-2189.230160
Sum of electronic and thermal Free Energies=			-2189.352284

ANNEXE

COMPOUND: Id_{Cy}



Standard orientation:

Center Number	Atomic Number	Atomic Type	Coordinates (Angstroms)		
			X	Y	Z
1	7	0	0.005467	-0.131881	-2.747417
2	6	0	1.060495	0.721396	-2.199898
3	15	0	1.777443	0.128040	-0.545686
4	6	0	-1.342871	0.340290	-2.422197
5	15	0	-1.770492	0.283226	-0.595085
6	6	0	0.130406	-0.306536	-4.202044
7	1	0	-0.631516	-1.024498	-4.548012
8	1	0	0.001780	0.640139	-4.774049
9	1	0	1.119902	-0.728403	-4.441053
10	1	0	1.905601	0.758649	-2.907154
11	1	0	0.729204	1.773844	-2.058266
12	1	0	-2.060771	-0.348888	-2.900980
13	1	0	-1.547959	1.355852	-2.836015
14	6	0	-3.636571	0.008001	-0.607278
15	6	0	-4.464126	1.007406	-1.465218
16	6	0	-3.963429	-1.453000	-1.037690
17	1	0	-3.946121	0.119139	0.453934
18	6	0	-5.981292	0.711495	-1.328395
19	1	0	-4.172117	0.908644	-2.529364

20	1	0	-4.264734	2.045987	-1.152002
21	6	0	-5.480353	-1.736021	-0.899037
22	1	0	-3.666840	-1.603067	-2.095160
23	1	0	-3.390653	-2.169246	-0.422346
24	6	0	-6.305495	-0.740499	-1.745008
25	1	0	-6.550297	1.427969	-1.948922
26	1	0	-6.285136	0.865623	-0.273853
27	1	0	-5.690346	-2.775584	-1.210951
28	1	0	-5.768923	-1.638400	0.166732
29	1	0	-7.385426	-0.939528	-1.621705
30	1	0	-6.059183	-0.878741	-2.816413
31	6	0	-1.476090	2.011581	0.121334
32	6	0	-1.741426	3.259030	-0.764853
33	6	0	-2.207849	2.152571	1.490249
34	1	0	-0.387957	2.014124	0.353441
35	6	0	-1.258019	4.535908	-0.028483
36	1	0	-2.823219	3.349163	-0.969471
37	1	0	-1.220768	3.171029	-1.736786
38	6	0	-1.739551	3.439464	2.216062
39	1	0	-3.300602	2.204223	1.320065
40	1	0	-2.003126	1.268221	2.128503
41	6	0	-1.974222	4.687004	1.333059
42	1	0	-1.445859	5.421654	-0.662611
43	1	0	-0.162471	4.468701	0.136634
44	1	0	-2.277904	3.540082	3.176217
45	1	0	-0.657873	3.350216	2.444869
46	1	0	-1.616063	5.593253	1.854133
47	1	0	-3.061418	4.809499	1.158262
48	6	0	3.316362	-0.857953	-1.026737
49	6	0	3.916771	-1.620693	0.190159
50	6	0	3.084110	-1.852656	-2.200950
51	1	0	4.059860	-0.103308	-1.364948
52	6	0	5.249959	-2.303535	-0.206913
53	1	0	3.193500	-2.390934	0.520307
54	1	0	4.087790	-0.935093	1.038467
55	6	0	4.423147	-2.529487	-2.593649
56	1	0	2.358416	-2.627013	-1.892904
57	1	0	2.667722	-1.330171	-3.080386
58	6	0	5.038971	-3.275729	-1.389006
59	1	0	5.659388	-2.841979	0.667471
60	1	0	5.984595	-1.526095	-0.496533
61	1	0	4.246687	-3.228714	-3.431513
62	1	0	5.132614	-1.754321	-2.946189
63	1	0	5.999804	-3.738342	-1.678462
64	1	0	4.355366	-4.089342	-1.074641
65	6	0	2.444232	1.770184	0.127582
66	6	0	3.185756	1.665813	1.490864
67	6	0	3.337327	2.551362	-0.883714
68	1	0	1.529662	2.380068	0.299286
69	6	0	3.470544	3.085776	2.042859
70	1	0	4.149143	1.142153	1.343901
71	1	0	2.591485	1.090933	2.220923
72	6	0	3.632819	3.972046	-0.331720
73	1	0	4.293863	2.010786	-1.020860
74	1	0	2.847988	2.639820	-1.870357
75	6	0	4.326916	3.899497	1.046700
76	1	0	3.985479	3.005848	3.017732

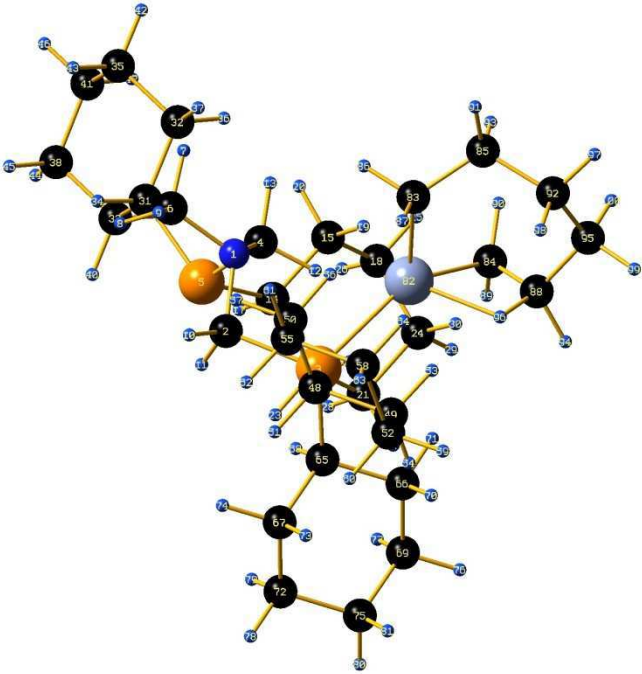
ANNEXE

77	1	0	2.506415	3.606637	2.213963
78	1	0	4.263839	4.521605	-1.054165
79	1	0	2.675649	4.523929	-0.233568
80	1	0	4.504013	4.918130	1.436888
81	1	0	5.313750	3.408810	0.932216
82	24	0	0.001563	-1.050230	0.754661
83	6	0	0.135951	-2.802352	-0.232855
84	6	0	-0.864143	-1.632086	4.278815
85	6	0	-0.942857	-3.834337	0.110511
86	1	0	0.138776	-2.532390	-1.306436
87	1	0	1.141240	-3.171678	0.053790
88	6	0	-1.896984	-2.642970	3.747027
89	1	0	-0.888608	-1.680071	5.382211
90	1	0	-1.195860	-0.604661	4.017280
91	1	0	-0.643991	-4.821909	-0.297032
92	6	0	-1.186610	-3.961743	1.621726
93	1	0	-1.892894	-3.577946	-0.394936
94	1	0	-2.891630	-2.358414	4.134382
95	6	0	-1.949888	-2.767585	2.213165
96	1	0	-1.678481	-3.642031	4.170532
97	1	0	-1.772977	-4.873511	1.841504
98	1	0	-0.216452	-4.088715	2.137296
99	1	0	-2.994412	-2.799183	1.850465
100	1	0	-1.586585	-1.785398	1.778100
101	6	0	0.992309	-1.055215	2.524663
102	1	0	2.076236	-1.167337	2.342434
103	1	0	0.810826	0.040948	2.699698
104	6	0	0.591181	-1.822504	3.794662
105	1	0	1.264195	-1.483813	4.608960
106	1	0	0.811461	-2.900799	3.676338

1	2	3	
	A	A	A
Frequencies --	24.8738	30.2920	31.6681
Red. masses --	4.0090	3.7368	3.2064
Frc consts --	0.0015	0.0020	0.0019
IR Inten --	0.0372	0.0083	0.0045

Zero-point correction=	0.955550 (Hartree/Particle)
Thermal correction to Energy=	1.000848
Thermal correction to Enthalpy=	1.001792
Thermal correction to Gibbs Free Energy=	0.876803
Sum of electronic and zero-point Energies=	-2189.315558
Sum of electronic and thermal Energies=	-2189.270261
Sum of electronic and thermal Enthalpies=	-2189.269317
Sum of electronic and thermal Free Energies=	-2189.394306

COMPOUND: IIIa_{Cy}



Standard orientation:

Center Number	Atomic Number	Atomic Type	Coordinates (Angstroms)		
			X	Y	Z
1	7	0	-0.062013	-1.281145	-0.769532
2	6	0	0.719806	-0.248979	-1.541318
3	15	0	1.973876	0.480422	-0.337516
4	6	0	-1.221535	-0.687060	-0.017318
5	15	0	-2.501012	0.288936	-1.045049
6	6	0	-0.496807	-2.398602	-1.644085
7	1	0	-1.075899	-3.119298	-1.046479
8	1	0	-1.117998	-2.027830	-2.478855
9	1	0	0.389967	-2.906472	-2.051857

ANNEXE

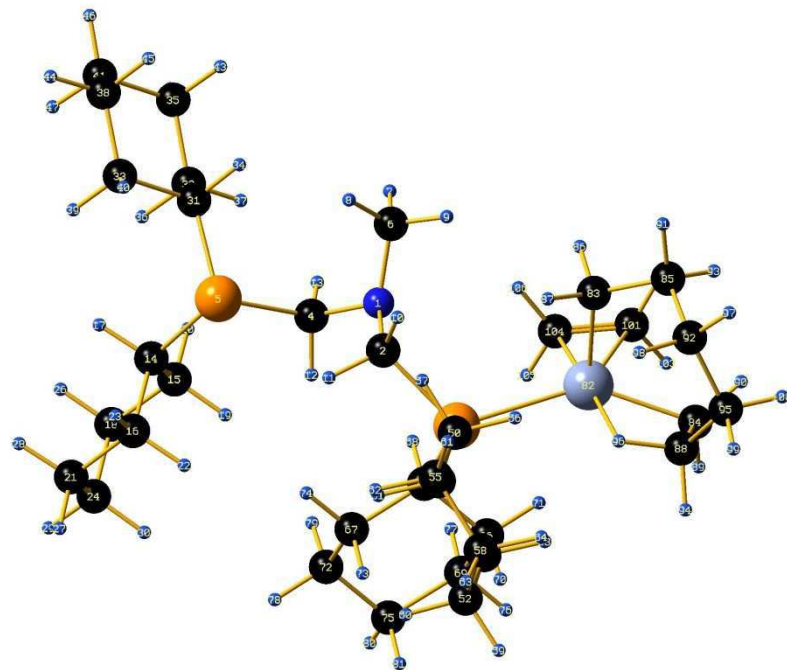
10	1	0	1.274212	-0.778912	-2.330766
11	1	0	0.035702	0.481371	-2.013157
12	1	0	-0.802028	0.033529	0.712679
13	1	0	-1.683089	-1.506426	0.557551
14	6	0	-3.360674	1.292260	0.325457
15	6	0	-3.240606	0.780428	1.789046
16	6	0	-2.913333	2.781052	0.245006
17	1	0	-4.436255	1.255850	0.045908
18	6	0	-4.077926	1.669650	2.744875
19	1	0	-2.182020	0.832844	2.115292
20	1	0	-3.572091	-0.270518	1.864369
21	6	0	-3.733838	3.664796	1.215821
22	1	0	-1.839963	2.850019	0.516602
23	1	0	-3.015996	3.148038	-0.793196
24	6	0	-3.616285	3.142288	2.665994
25	1	0	-3.985691	1.290190	3.779536
26	1	0	-5.146021	1.604541	2.457530
27	1	0	-3.385249	4.712334	1.152123
28	1	0	-4.797536	3.647321	0.906237
29	1	0	-4.218150	3.768888	3.348948
30	1	0	-2.558046	3.211297	2.992793
31	6	0	-3.800092	-1.021882	-1.470089
32	6	0	-4.453780	-1.824514	-0.315826
33	6	0	-4.906385	-0.325850	-2.323211
34	1	0	-3.285420	-1.742561	-2.142064
35	6	0	-5.444916	-2.875383	-0.884470
36	1	0	-5.013225	-1.131500	0.342088
37	1	0	-3.686863	-2.334801	0.299892
38	6	0	-5.903076	-1.371606	-2.880993
39	1	0	-5.459083	0.392929	-1.685839
40	1	0	-4.443673	0.241590	-3.152691
41	6	0	-6.539804	-2.190018	-1.734841
42	1	0	-5.902385	-3.441703	-0.052197
43	1	0	-4.888196	-3.595571	-1.516534
44	1	0	-6.686369	-0.859227	-3.469282
45	1	0	-5.363021	-2.055969	-3.565074
46	1	0	-7.231752	-2.947910	-2.144994
47	1	0	-7.130804	-1.511630	-1.087728
48	6	0	3.500309	0.856165	-1.379443
49	6	0	4.637001	1.383613	-0.450185
50	6	0	4.020836	-0.360982	-2.193422
51	1	0	3.231734	1.661874	-2.093972
52	6	0	5.871988	1.792726	-1.291020
53	1	0	4.923051	0.580673	0.258073
54	1	0	4.286845	2.248417	0.141831
55	6	0	5.253605	0.057369	-3.036690
56	1	0	4.314551	-1.171353	-1.499849
57	1	0	3.237915	-0.755587	-2.867631
58	6	0	6.382467	0.600456	-2.130753
59	1	0	6.668371	2.160573	-0.618564
60	1	0	5.590803	2.625197	-1.966144
61	1	0	5.609964	-0.812400	-3.618399
62	1	0	4.950035	0.842591	-3.756857
63	1	0	7.246214	0.909985	-2.746422
64	1	0	6.725332	-0.205366	-1.452098
65	6	0	1.242804	2.158195	0.132465
66	6	0	1.724527	2.614984	1.540531

67	6	0	1.467715	3.279356	-0.919387
68	1	0	0.147263	1.983772	0.198421
69	6	0	0.996331	3.915771	1.962695
70	1	0	2.814461	2.804772	1.513889
71	1	0	1.542337	1.812969	2.282512
72	6	0	0.737706	4.576019	-0.479538
73	1	0	2.550461	3.493587	-1.003031
74	1	0	1.101643	2.958445	-1.913801
75	6	0	1.221333	5.032141	0.916023
76	1	0	1.359670	4.238383	2.955541
77	1	0	-0.090096	3.711570	2.052737
78	1	0	0.918128	5.368850	-1.228465
79	1	0	-0.352647	4.385697	-0.447890
80	1	0	0.687545	5.950733	1.220030
81	1	0	2.301582	5.274124	0.867694
82	24	0	1.220355	-1.697865	0.865186
83	6	0	2.582853	-2.993807	0.103871
84	6	0	0.293016	-2.888565	2.171497
85	6	0	2.880864	-4.307512	0.831343
86	1	0	2.253362	-3.181060	-0.938072
87	1	0	3.498602	-2.367455	0.060392
88	6	0	1.500309	-2.613268	3.055056
89	1	0	-0.646918	-2.458229	2.560902
90	1	0	0.154195	-3.943405	1.892721
91	1	0	3.631593	-4.860773	0.229394
92	6	0	3.451206	-4.141376	2.252591
93	1	0	1.985160	-4.957416	0.852266
94	1	0	1.203408	-2.089788	3.981451
95	6	0	2.431526	-3.806628	3.354504
96	1	0	2.195257	-1.807727	2.579387
97	1	0	3.971662	-5.070496	2.546226
98	1	0	4.231151	-3.352966	2.228500
99	1	0	2.983390	-3.604386	4.289926
100	1	0	1.790656	-4.685241	3.554092

	1	2	3
Frequencies --	A 12.8032	A 23.2604	A 28.0798
Red. masses --	3.3480	3.7755	4.1101
Frc consts --	0.0003	0.0012	0.0019
IR Inten --	0.4687	0.2142	0.1486

Zero-point correction= 0.900165 (Hartree/Particle)
 Thermal correction to Energy= 0.942746
 Thermal correction to Enthalpy= 0.943690
 Thermal correction to Gibbs Free Energy= 0.822686
 Sum of electronic and zero-point Energies= -2110.860017
 Sum of electronic and thermal Energies= -2110.817436
 Sum of electronic and thermal Enthalpies= -2110.816492
 Sum of electronic and thermal Free Energies= -2110.937496

COMPOUND: IVa_{Cy}



Standard orientation:

Center Number	Atomic Number	Atomic Type	Coordinates (Angstroms)		
			X	Y	Z
1	7	0	0.707390	-1.264454	-0.212264
2	6	0	-0.052028	-0.592634	0.834750
3	15	0	-1.588605	0.308303	0.193800
4	6	0	1.986017	-0.605759	-0.541273
5	15	0	3.237070	-0.482920	0.894818
6	6	0	0.844858	-2.705261	0.023652
7	1	0	1.383391	-3.162899	-0.823694
8	1	0	1.393154	-2.954116	0.958210
9	1	0	-0.155340	-3.168893	0.084246
10	1	0	-0.410657	-1.317010	1.586029

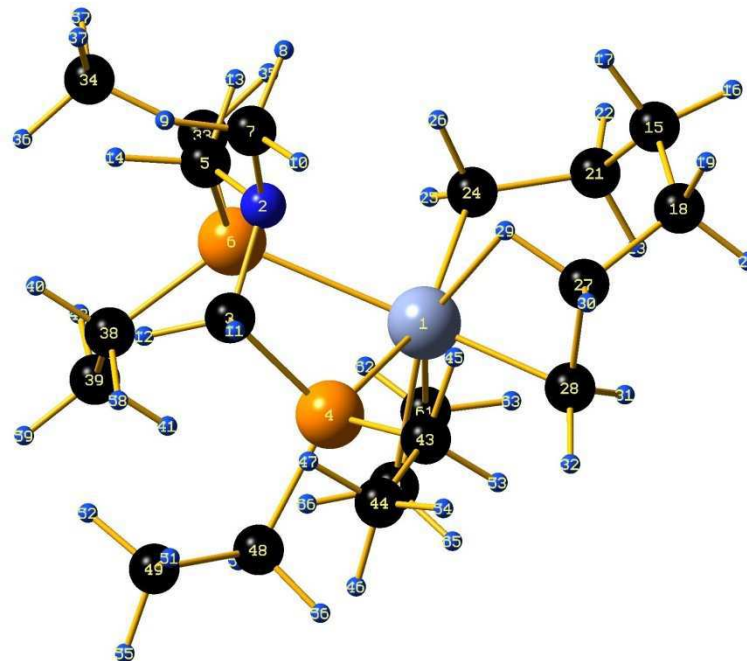
11	1	0	0.569006	0.139255	1.391355
12	1	0	1.766880	0.426780	-0.860029
13	1	0	2.412301	-1.119811	-1.421039
14	6	0	4.319245	0.989878	0.364009
15	6	0	4.356899	1.359224	-1.146514
16	6	0	3.920574	2.244156	1.198214
17	1	0	5.349769	0.702940	0.667443
18	6	0	5.345055	2.527357	-1.399076
19	1	0	3.348666	1.688718	-1.469383
20	1	0	4.640958	0.484793	-1.758036
21	6	0	4.885540	3.424932	0.929769
22	1	0	2.888995	2.547250	0.919687
23	1	0	3.912611	1.989655	2.274035
24	6	0	4.937930	3.770805	-0.576446
25	1	0	5.369757	2.768958	-2.478325
26	1	0	6.364496	2.210026	-1.102582
27	1	0	4.572656	4.307821	1.518106
28	1	0	5.900570	3.139489	1.270756
29	1	0	5.649562	4.598029	-0.753897
30	1	0	3.935968	4.113039	-0.907632
31	6	0	4.364365	-1.977059	0.596190
32	6	0	5.081974	-2.079032	-0.775270
33	6	0	5.415980	-2.057310	1.744061
34	1	0	3.700250	-2.863239	0.701764
35	6	0	5.884461	-3.403235	-0.869033
36	1	0	5.785186	-1.230339	-0.881153
37	1	0	4.355512	-2.024801	-1.609179
38	6	0	6.235521	-3.368477	1.647955
39	1	0	6.107292	-1.194049	1.662999
40	1	0	4.908514	-1.992482	2.724816
41	6	0	6.926681	-3.488791	0.270199
42	1	0	6.384589	-3.469619	-1.853339
43	1	0	5.183194	-4.258079	-0.788259
44	1	0	6.987060	-3.398230	2.458621
45	1	0	5.553302	-4.230160	1.791078
46	1	0	7.485662	-4.440362	0.205276
47	1	0	7.656585	-2.662657	0.155893
48	6	0	-2.170059	1.195750	1.747131
49	6	0	-3.327843	2.199632	1.483062
50	6	0	-2.604256	0.165793	2.835084
51	1	0	-1.296586	1.762364	2.135412
52	6	0	-3.739310	2.916900	2.794328
53	1	0	-4.202690	1.648469	1.083227
54	1	0	-3.026958	2.949547	0.730307
55	6	0	-3.010215	0.894660	4.140783
56	1	0	-3.473436	-0.412925	2.459779
57	1	0	-1.787965	0.547250	3.052521
58	6	0	-4.156369	1.895615	3.877165
59	1	0	-4.567220	3.618908	2.584840
60	1	0	-2.880647	3.511750	3.163451
61	1	0	-3.314209	0.148980	4.898014
62	1	0	-2.131061	1.438233	4.539408
63	1	0	-4.425874	2.421187	4.810950
64	1	0	-5.053816	1.342659	3.533857
65	6	0	-0.879286	1.605592	-0.966331
66	6	0	-1.961335	2.202765	-1.913394
67	6	0	-0.080746	2.745664	-0.279282

ANNEXE

68	1	0	-0.174124	1.023558	-1.600688
69	6	0	-1.296019	3.101331	-2.985959
70	1	0	-2.682057	2.802312	-1.327307
71	1	0	-2.532772	1.385503	-2.407191
72	6	0	0.582047	3.646873	-1.353492
73	1	0	-0.768851	3.360354	0.332451
74	1	0	0.698745	2.334464	0.389833
75	6	0	-0.478303	4.231464	-2.314897
76	1	0	-2.069018	3.528577	-3.650519
77	1	0	-0.618719	2.481235	-3.607054
78	1	0	1.142307	4.461304	-0.857758
79	1	0	1.314045	3.044762	-1.928787
80	1	0	0.009716	4.851875	-3.088068
81	1	0	-1.164676	4.887523	-1.743820
82	24	0	-3.232721	-1.035294	-1.177963
83	6	0	-3.223025	-2.744607	-0.076602
84	6	0	-5.072607	-0.969022	-2.024074
85	6	0	-4.565398	-3.455611	0.107664
86	1	0	-2.494302	-3.393807	-0.602327
87	1	0	-2.788197	-2.466165	0.903677
88	6	0	-5.504908	-0.577832	-0.631945
89	1	0	-5.106824	-0.152909	-2.766324
90	1	0	-5.527969	-1.888102	-2.415172
91	1	0	-4.363559	-4.404355	0.647204
92	6	0	-5.614743	-2.667785	0.915333
93	1	0	-4.985370	-3.759189	-0.871141
94	1	0	-5.934313	0.440354	-0.627285
95	6	0	-6.384657	-1.589033	0.134430
96	1	0	-4.583418	-0.396727	0.061589
97	1	0	-6.354874	-3.371145	1.336214
98	1	0	-5.111830	-2.200244	1.786307
99	1	0	-7.026777	-1.034851	0.841669
100	1	0	-7.065260	-2.067758	-0.592846
101	6	0	-2.879563	-2.105345	-3.252312
102	1	0	-3.209544	-3.123811	-3.020510
103	1	0	-3.431237	-1.586369	-4.041444
104	6	0	-1.712574	-1.588754	-2.733941
105	1	0	-1.311045	-0.637374	-3.104365
106	1	0	-1.036307	-2.170509	-2.097823

	1	2	3
Frequencies --	A 11.4280	A 13.1293	A 25.9887
Red. masses --	4.1173	4.2808	4.1768
Frc consts --	0.0003	0.0004	0.0017
IR Inten --	0.0774	0.0806	0.0826

Zero-point correction= 0.951299 (Hartree/Particle)
 Thermal correction to Energy= 0.997896
 Thermal correction to Enthalpy= 0.998840
 Thermal correction to Gibbs Free Energy= 0.868353
 Sum of electronic and zero-point Energies= -2189.274335
 Sum of electronic and thermal Energies= -2189.227738
 Sum of electronic and thermal Enthalpies= -2189.226793
 Sum of electronic and thermal Free Energies= -2189.357281

COMPOUND: **IIb_{Et}**

Standard orientation:

Center Number	Atomic Number	Atomic Type	Coordinates (Angstroms)		
			X	Y	Z
1	24	0	0.987360	-0.342889	-0.591623
2	7	0	-1.192384	0.131314	2.160452
3	6	0	-2.272655	-0.251281	1.241669
4	15	0	-1.504230	-1.103197	-0.253769
5	6	0	-0.759315	1.513105	1.953942
6	15	0	-0.053991	1.843567	0.242243
7	6	0	-1.543786	-0.092430	3.570250
8	1	0	-0.667357	0.127153	4.202122
9	1	0	-2.391538	0.539259	3.917968
10	1	0	-1.811904	-1.151138	3.718505
11	1	0	-2.932325	-0.981111	1.739069

ANNEXE

12	1	0	-2.917998	0.603813	0.948954
13	1	0	0.061294	1.724635	2.663274
14	1	0	-1.575939	2.246353	2.162419
15	6	0	4.092932	-1.434262	1.114182
16	1	0	5.129376	-1.788953	1.257057
17	1	0	3.817696	-0.919941	2.057254
18	6	0	3.194216	-2.668773	0.933489
19	1	0	3.162856	-3.219241	1.890999
20	1	0	3.645141	-3.357712	0.196506
21	6	0	4.059150	-0.392284	-0.017864
22	1	0	4.945714	0.261993	0.110061
23	1	0	4.203957	-0.885595	-1.000102
24	6	0	2.808871	0.501403	-0.010327
25	1	0	2.989097	1.425090	-0.589165
26	1	0	2.620780	0.824517	1.037150
27	6	0	1.744733	-2.389170	0.474618
28	6	0	1.521767	-2.256414	-1.013283
29	1	0	1.405878	-1.427737	1.039033
30	1	0	1.043765	-3.122985	0.907151
31	1	0	2.443393	-2.274488	-1.616428
32	1	0	0.767010	-2.932949	-1.438593
33	6	0	1.038654	3.321309	0.583066
34	6	0	0.342167	4.525984	1.266849
35	1	0	1.883905	2.963614	1.201194
36	1	0	-0.466867	4.937248	0.639542
37	1	0	-0.077507	4.249046	2.249041
38	6	0	-1.485110	2.627726	-0.680863
39	6	0	-1.038051	3.381158	-1.962106
40	1	0	-2.009380	3.327514	-0.001111
41	1	0	-0.498588	2.717125	-2.660319
42	1	0	-0.381875	4.232232	-1.714430
43	6	0	-1.670539	-2.896466	0.263357
44	6	0	-3.106188	-3.468821	0.354928
45	1	0	-1.166318	-2.978356	1.246958
46	1	0	-3.605326	-3.467380	-0.628271
47	1	0	-3.731780	-2.906262	1.070270
48	6	0	-2.730850	-0.949362	-1.671554
49	6	0	-4.196945	-0.591572	-1.306622
50	1	0	-2.340397	-0.195067	-2.380046
51	1	0	-4.628983	-1.305636	-0.587932
52	1	0	-4.265800	0.423203	-0.878682
53	1	0	-1.074478	-3.500441	-0.447547
54	1	0	-3.060076	-4.515013	0.706540
55	1	0	-4.816746	-0.609422	-2.220805
56	1	0	-2.702315	-1.920067	-2.205995
57	1	0	1.080099	5.330592	1.433689
58	1	0	-2.205358	1.831248	-0.948243
59	1	0	-1.921900	3.779485	-2.490098
60	1	0	1.476428	3.633904	-0.384973
61	6	0	1.770958	0.512342	-2.729277
62	1	0	1.862142	1.591943	-2.577039
63	1	0	2.705195	-0.047195	-2.836491
64	6	0	0.552004	-0.071233	-2.926374
65	1	0	0.457769	-1.118986	-3.224734
66	1	0	-0.359444	0.534529	-2.943550

123

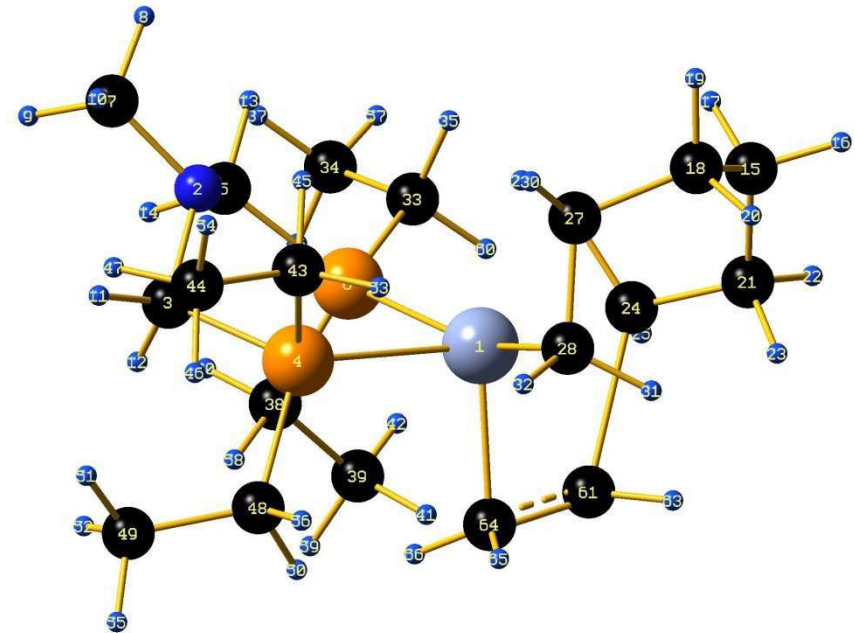
1

2

3

	A	A	A
Frequencies --	-12.8706	38.4480	56.1272
Red. masses --	3.4170	3.3722	2.7772
Frc consts --	0.0003	0.0029	0.0052
IR Inten --	0.0356	0.0524	0.0141
Zero-point correction=	0.581348 (Hartree/Particle)		
Thermal correction to Energy=	0.613811		
Thermal correction to Enthalpy=	0.614755		
Thermal correction to Gibbs Free Energy=	0.519914		
Sum of electronic and zero-point Energies=	-1569.667059		
Sum of electronic and thermal Energies=	-1569.634597		
Sum of electronic and thermal Enthalpies=	-1569.633653		
Sum of electronic and thermal Free Energies=	-1569.728494		

TRANSITION STATE: **I**ib**_{Et}-TS-I**Id**_{Et}**



Standard orientation:						

Center	Atomic	Atomic	Coordinates (Angstroms)			
Number	Number	Type	X	Y	Z	

1	24	0	-0.757440	-0.639821	0.421674	
2	7	0	1.885918	1.146407	-1.600719	

ANNEXE

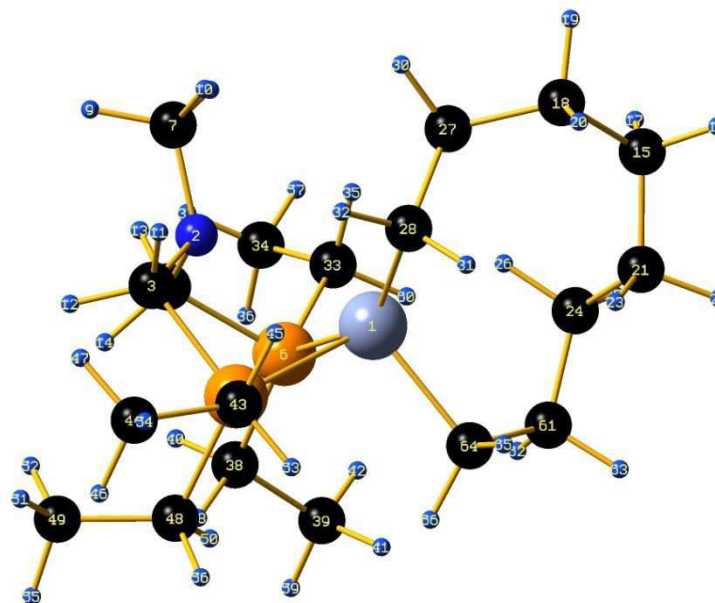
3	6	0	2.576865	0.792129	-0.355198
4	15	0	1.748242	-0.745921	0.324492
5	6	0	0.928817	2.234506	-1.432093
6	15	0	-0.440804	1.876089	-0.187757
7	6	0	2.806158	1.427702	-2.710176
8	1	0	2.225095	1.573119	-3.636189
9	1	0	3.431015	2.333960	-2.545195
10	1	0	3.474185	0.564493	-2.863465
11	1	0	3.632747	0.552922	-0.562076
12	1	0	2.584210	1.610413	0.394667
13	1	0	0.430814	2.403230	-2.403782
14	1	0	1.421542	3.195609	-1.145432
15	6	0	-3.621115	-2.255133	-1.458082
16	1	0	-4.514761	-2.854043	-1.710741
17	1	0	-3.595944	-1.434935	-2.203840
18	6	0	-2.389703	-3.157502	-1.654999
19	1	0	-2.317122	-3.396913	-2.731612
20	1	0	-2.548386	-4.121248	-1.136466
21	6	0	-3.830574	-1.627114	-0.064895
22	1	0	-4.883727	-1.294091	-0.003408
23	1	0	-3.731880	-2.402338	0.719755
24	6	0	-2.937369	-0.408106	0.218443
25	1	0	-3.513558	0.430444	0.632863
26	1	0	-2.536382	-0.009214	-0.746063
27	6	0	-1.035006	-2.596721	-1.172422
28	6	0	-0.795415	-2.664797	0.331272
29	1	0	-0.951231	-1.518054	-1.557873
30	1	0	-0.207946	-3.080981	-1.720224
31	1	0	-1.646075	-3.079417	0.895880
32	1	0	0.121947	-3.199738	0.621895
33	6	0	-1.876780	2.780198	-0.975612
34	6	0	-1.639438	4.279998	-1.286225
35	1	0	-2.125871	2.231192	-1.906324
36	1	0	-1.449497	4.857876	-0.365754
37	1	0	-0.788625	4.423303	-1.974529
38	6	0	0.012770	2.989653	1.247711
39	6	0	-1.159302	3.226088	2.235016
40	1	0	0.370215	3.959642	0.850404
41	1	0	-1.518178	2.277998	2.669809
42	1	0	-2.006746	3.726726	1.736611
43	6	0	2.380051	-2.023959	-0.886726
44	6	0	3.902670	-2.306867	-0.884566
45	1	0	2.052624	-1.669778	-1.884410
46	1	0	4.235025	-2.721341	0.081770
47	1	0	4.495494	-1.401775	-1.105037
48	6	0	2.619830	-1.132775	1.939158
49	6	0	4.037846	-0.528007	2.128250
50	1	0	1.963842	-0.789103	2.760080
51	1	0	4.739985	-0.874174	1.353347
52	1	0	4.011108	0.575095	2.112001
53	1	0	1.832098	-2.963046	-0.683641
54	1	0	4.133833	-3.052121	-1.666722
55	1	0	4.436493	-0.837993	3.110484
56	1	0	2.665798	-2.237674	2.017531
57	1	0	-2.536926	4.704066	-1.770399
58	1	0	0.862981	2.522719	1.783385
59	1	0	-0.823885	3.872580	3.064479

60	1	0	-2.749551	2.662047	-0.304730
61	6	0	-2.135709	-0.544409	2.294524
62	1	0	-2.653311	0.392104	2.516632
63	1	0	-2.752979	-1.440921	2.405360
64	6	0	-0.741738	-0.620369	2.526331
65	1	0	-0.302838	-1.579071	2.823189
66	1	0	-0.217232	0.279669	2.873357

		1	2	3
	A	A	A	
Frequencies --	-242.4094	5.9892		29.8904
Red. masses --	5.0945	3.4797		3.2224
Frc consts --	0.1764	0.0001		0.0017
IR Inten --	24.8894	0.0237		0.1871

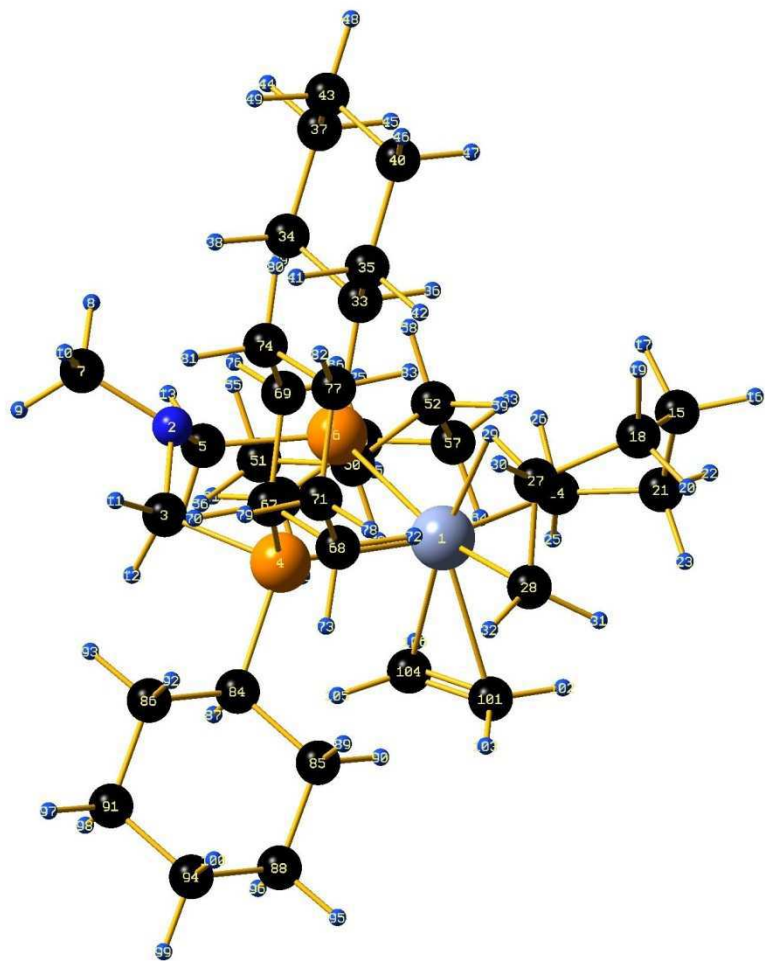
Zero-point correction= 0.581735 (Hartree/Particle)
 Thermal correction to Energy= 0.614198
 Thermal correction to Enthalpy= 0.615142
 Thermal correction to Gibbs Free Energy= 0.517657
 Sum of electronic and zero-point Energies= -1569.660416
 Sum of electronic and thermal Energies= -1569.627953
 Sum of electronic and thermal Enthalpies= -1569.627009
 Sum of electronic and thermal Free Energies= -1569.7244

COMPOUND: Hd_{Et}



ANNEXE

7
COMPOUND: **IIb_{Cy}**



Standard orientation:

Center Number	Atomic Number	Atomic Type	Coordinates (Angstroms)		
			X	Y	Z
1	24	0	0.033457	-0.559456	1.390376

2	7	0	0.086784	0.358990	-2.552009
3	6	0	-1.207791	-0.284610	-2.348046
4	15	0	-1.887619	-0.280048	-0.577278
5	6	0	1.205213	-0.528907	-2.227403
6	15	0	1.826439	-0.321655	-0.468397
7	6	0	0.201421	0.900378	-3.915740
8	1	0	1.159762	1.435583	-4.017775
9	1	0	0.147772	0.121439	-4.708784
10	1	0	-0.608098	1.628932	-4.088315
11	1	0	-1.955534	0.244279	-2.963544
12	1	0	-1.202189	-1.346415	-2.694550
13	1	0	2.048315	-0.314978	-2.903577
14	1	0	0.943991	-1.600559	-2.378584
15	6	0	1.135861	1.484862	4.282320
16	1	0	1.360320	1.833398	5.306215
17	1	0	1.814487	2.051960	3.613133
18	6	0	-0.319520	1.865296	3.961967
19	1	0	-0.382438	2.963581	3.855364
20	1	0	-0.975289	1.599088	4.810757
21	6	0	1.484115	-0.008852	4.153161
22	1	0	2.445447	-0.173255	4.682054
23	1	0	0.744501	-0.626121	4.700165
24	6	0	1.658475	-0.474404	2.700702
25	1	0	2.101232	-1.490498	2.670000
26	1	0	2.396871	0.204354	2.230572
27	6	0	-0.917999	1.212313	2.698022
28	6	0	-1.399110	-0.210418	2.850086
29	1	0	-0.094166	1.318881	1.883957
30	1	0	-1.708769	1.841941	2.256029
31	1	0	-1.244107	-0.623873	3.854162
32	1	0	-2.422766	-0.392643	2.494762
33	6	0	2.686474	1.356755	-0.487921
34	6	0	3.596199	1.616628	-1.721638
35	6	0	1.674019	2.525945	-0.329743
36	1	0	3.332768	1.350266	0.415978
37	6	0	4.352556	2.959955	-1.553828
38	1	0	2.967603	1.683016	-2.630722
39	1	0	4.318105	0.792894	-1.863336
40	6	0	2.421740	3.873938	-0.179989
41	1	0	1.008409	2.551145	-1.211722
42	1	0	1.038937	2.348743	0.559212
43	6	0	3.353160	4.127228	-1.388433
44	1	0	5.002196	3.129592	-2.432150
45	1	0	5.003345	2.901624	-0.659032
46	1	0	1.688726	4.696058	-0.081380
47	1	0	3.027794	3.849722	0.748013
48	1	0	3.897691	5.079653	-1.255916
49	1	0	2.741517	4.215112	-2.308480
50	6	0	3.244207	-1.601396	-0.368763
51	6	0	3.769106	-2.136853	-1.735207
52	6	0	4.450512	-1.117532	0.492162
53	1	0	2.802207	-2.469230	0.165537
54	6	0	4.771273	-3.297413	-1.504444
55	1	0	4.281287	-1.320950	-2.279987
56	1	0	2.938840	-2.500863	-2.365701
57	6	0	5.448827	-2.282497	0.716423
58	1	0	4.974362	-0.296870	-0.033850

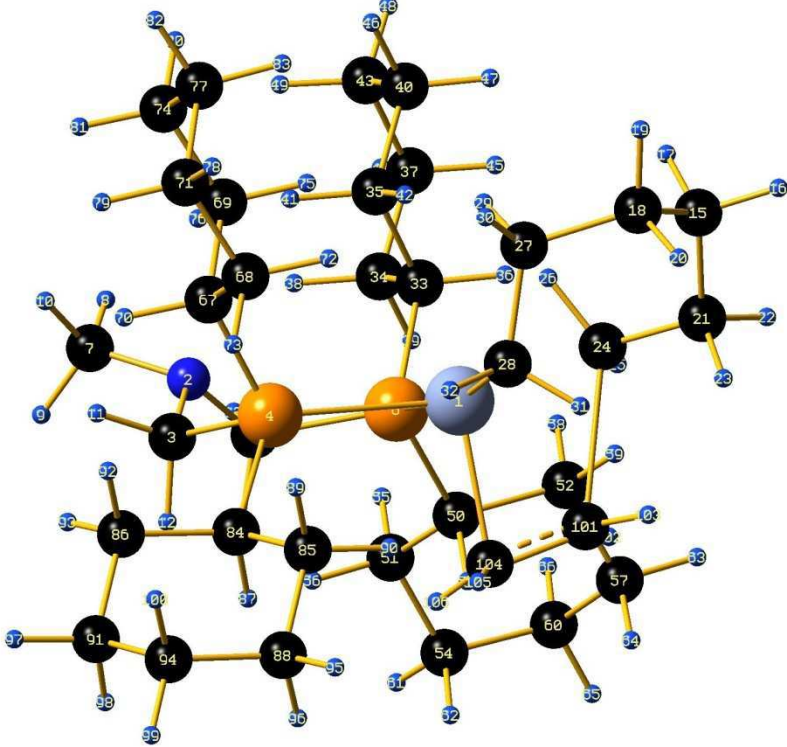
ANNEXE

59	1	0	4.103813	-0.737312	1.468217
60	6	0	5.959785	-2.839850	-0.630912
61	1	0	5.129520	-3.670348	-2.481644
62	1	0	4.245188	-4.132469	-0.999588
63	1	0	6.294657	-1.924166	1.331485
64	1	0	4.942247	-3.090945	1.280966
65	1	0	6.653260	-3.682654	-0.458095
66	1	0	6.520660	-2.046885	-1.164210
67	6	0	-2.973634	1.266107	-0.699587
68	6	0	-4.012815	1.413910	0.445105
69	6	0	-2.101283	2.549872	-0.811834
70	1	0	-3.539767	1.160412	-1.650575
71	6	0	-4.893183	2.670091	0.218203
72	1	0	-3.489813	1.511387	1.414909
73	1	0	-4.656575	0.518603	0.498994
74	6	0	-2.996502	3.794430	-1.036481
75	1	0	-1.527821	2.683230	0.126170
76	1	0	-1.366930	2.446182	-1.631544
77	6	0	-4.024000	3.943230	0.108312
78	1	0	-5.618402	2.766219	1.047063
79	1	0	-5.470677	2.540736	-0.718765
80	1	0	-2.362749	4.697831	-1.106462
81	1	0	-3.535255	3.687195	-1.998852
82	1	0	-4.664047	4.827076	-0.065805
83	1	0	-3.486228	4.103526	1.064657
84	6	0	-3.103092	-1.726697	-0.799100
85	6	0	-3.763510	-2.216806	0.520545
86	6	0	-4.199131	-1.476935	-1.875515
87	1	0	-2.456918	-2.557768	-1.166407
88	6	0	-4.586093	-3.506158	0.269707
89	1	0	-4.436667	-1.433413	0.915150
90	1	0	-2.988407	-2.406993	1.281667
91	6	0	-5.026343	-2.766985	-2.117557
92	1	0	-4.880532	-0.678936	-1.521952
93	1	0	-3.749724	-1.146028	-2.829984
94	6	0	-5.671064	-3.261761	-0.803247
95	1	0	-5.048683	-3.840280	1.216689
96	1	0	-3.904919	-4.310181	-0.074880
97	1	0	-5.804522	-2.565775	-2.876669
98	1	0	-4.360238	-3.555914	-2.519782
99	1	0	-6.242694	-4.189785	-0.985183
100	1	0	-6.382954	-2.496799	-0.434368
101	6	0	-0.495062	-2.652613	2.401534
102	1	0	0.113451	-2.622397	3.310045
103	1	0	-1.570775	-2.765699	2.549103
104	6	0	0.081835	-2.808006	1.158476
105	1	0	-0.531355	-3.041576	0.281197
106	1	0	1.160111	-2.964986	1.062108

	1	2	3		
	A	A	A		
Frequencies --	19.7842	35.0214	47.5078		
Red. masses --	4.2613	3.8948	3.8328		
Frc consts --	0.0010	0.0028	0.0051		
IR Inten --	0.0644	0.0248	0.0432		

Zero-point correction= 0.955544 (Hartree/Particle)
Thermal correction to Energy= 1.000701
Thermal correction to Enthalpy= 1.001645
Thermal correction to Gibbs Free Energy= 0.879246
Sum of electronic and zero-point Energies= -2189.289603
Sum of electronic and thermal Energies= -2189.244446
Sum of electronic and thermal Enthalpies= -2189.243502
Sum of electronic and thermal Free Energies= -2189.365901

TRANSITION STATE: Iib_{Cy}-TS-IId_{Cy}



Standard orientation:

Center Number	Atomic Number	Atomic Type	Coordinates (Angstroms)		
			X	Y	Z
1	24	0	-0.129433	-0.190273	1.301579
2	7	0	0.144661	-0.049362	-2.653577
3	6	0	-1.074184	-0.783891	-2.322115

ANNEXE

4	15	0	-1.826587	-0.445588	-0.617642
5	6	0	1.352838	-0.755230	-2.230093
6	15	0	1.876302	-0.363317	-0.470937
7	6	0	0.196500	0.301302	-4.081937
8	1	0	1.088696	0.920756	-4.272320
9	1	0	0.232991	-0.583058	-4.756369
10	1	0	-0.689552	0.903009	-4.343548
11	1	0	-1.853638	-0.504119	-3.050179
12	1	0	-0.936058	-1.887696	-2.411670
13	1	0	2.184772	-0.481547	-2.899144
14	1	0	1.234073	-1.860468	-2.309764
15	6	0	0.450009	2.348179	4.332247
16	1	0	0.677413	2.703723	5.353963
17	1	0	0.922152	3.081671	3.647896
18	6	0	-1.075832	2.378904	4.149736
19	1	0	-1.409907	3.422916	4.297411
20	1	0	-1.550958	1.789682	4.958295
21	6	0	1.128604	0.977191	4.135632
22	1	0	2.128666	1.008043	4.606373
23	1	0	0.561166	0.219744	4.712054
24	6	0	1.293613	0.560333	2.669685
25	1	0	2.338683	0.321748	2.426187
26	1	0	1.022836	1.422878	1.990684
27	6	0	-1.626769	1.871233	2.802733
28	6	0	-1.614802	0.335560	2.619773
29	1	0	-1.087723	2.395343	1.976913
30	1	0	-2.667796	2.235317	2.705748
31	1	0	-1.435485	-0.177375	3.583832
32	1	0	-2.590774	-0.018275	2.247496
33	6	0	2.823216	1.260897	-0.615733
34	6	0	3.953135	1.309848	-1.681221
35	6	0	1.830670	2.440370	-0.845414
36	1	0	3.288502	1.405173	0.384132
37	6	0	4.690620	2.673504	-1.626969
38	1	0	3.515546	1.187934	-2.691662
39	1	0	4.677206	0.492404	-1.522114
40	6	0	2.572608	3.799260	-0.804210
41	1	0	1.332183	2.311957	-1.824456
42	1	0	1.036259	2.425144	-0.072485
43	6	0	3.704545	3.839732	-1.856804
44	1	0	5.491267	2.688665	-2.389078
45	1	0	5.168962	2.787172	-0.633952
46	1	0	1.851933	4.619141	-0.980432
47	1	0	3.007983	3.943579	0.204899
48	1	0	4.237203	4.806531	-1.805141
49	1	0	3.264892	3.752001	-2.870330
50	6	0	3.164022	-1.726149	-0.139798
51	6	0	3.903892	-2.315374	-1.379739
52	6	0	4.223966	-1.296459	0.920199
53	1	0	2.572366	-2.558295	0.305168
54	6	0	4.766706	-3.532353	-0.955005
55	1	0	4.561884	-1.543560	-1.819894
56	1	0	3.187921	-2.636723	-2.156214
57	6	0	5.089721	-2.510261	1.344351
58	1	0	4.879678	-0.520562	0.481602
59	1	0	3.740323	-0.860451	1.813112
60	6	0	5.800241	-3.132466	0.121683

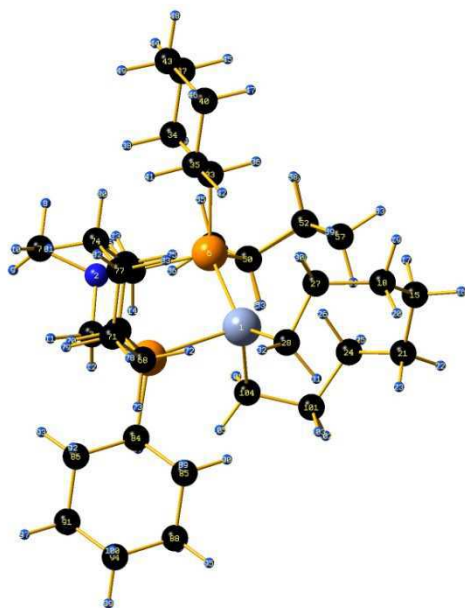
61	1	0	5.276962	-3.946480	-1.844012
62	1	0	4.101840	-4.322425	-0.551793
63	1	0	5.831561	-2.187479	2.097861
64	1	0	4.438691	-3.272617	1.818105
65	1	0	6.389651	-4.014258	0.431707
66	1	0	6.505417	-2.391904	-0.305285
67	6	0	-2.907549	1.036861	-1.065114
68	6	0	-4.037973	1.372856	-0.055396
69	6	0	-2.008024	2.286990	-1.295821
70	1	0	-3.389646	0.774329	-2.032301
71	6	0	-4.876274	2.568898	-0.577573
72	1	0	-3.594931	1.639308	0.920770
73	1	0	-4.695464	0.498691	0.093246
74	6	0	-2.852777	3.477104	-1.810837
75	1	0	-1.542676	2.567455	-0.328943
76	1	0	-1.191171	2.052171	-2.001695
77	6	0	-3.986868	3.811018	-0.814958
78	1	0	-5.676156	2.800237	0.149651
79	1	0	-5.363175	2.281163	-1.530649
80	1	0	-2.200090	4.356766	-1.962148
81	1	0	-3.293346	3.212395	-2.792704
82	1	0	-4.597885	4.648937	-1.196689
83	1	0	-3.541997	4.130939	0.148608
84	6	0	-2.981617	-1.948081	-0.539033
85	6	0	-3.728654	-2.131796	0.813049
86	6	0	-4.008808	-2.016866	-1.709044
87	1	0	-2.286984	-2.813177	-0.646898
88	6	0	-4.467326	-3.493701	0.833875
89	1	0	-4.467790	-1.320289	0.942402
90	1	0	-3.021952	-2.073315	1.657630
91	6	0	-4.759963	-3.374768	-1.684261
92	1	0	-4.744750	-1.197176	-1.596010
93	1	0	-3.509679	-1.896979	-2.687718
94	6	0	-5.477372	-3.586968	-0.332386
95	1	0	-4.985553	-3.616781	1.802649
96	1	0	-3.724191	-4.311449	0.743261
97	1	0	-5.487983	-3.404035	-2.515804
98	1	0	-4.031734	-4.194087	-1.846906
99	1	0	-5.984980	-4.568447	-0.320856
100	1	0	-6.253235	-2.806388	-0.204208
101	6	0	0.799606	-1.764509	2.725023
102	1	0	1.875151	-1.905174	2.588105
103	1	0	0.474776	-1.577754	3.751472
104	6	0	-0.105353	-2.281723	1.789952
105	1	0	-1.132914	-2.503026	2.093758
106	1	0	0.262391	-2.802566	0.897351

	1	2	3
Frequencies --	A -111.1273	A 21.3810	A 29.0384
Red. masses --	5.8447	3.5876	4.2288
Frc consts --	0.0425	0.0010	0.0021
IR Inten --	14.6861	0.0019	0.0389
Zero-point correction=		0.954835 (Hartree/Particle)	
Thermal correction to Energy=		0.999556	

ANNEXE

Thermal correction to Enthalpy= 1.000501
 Thermal correction to Gibbs Free Energy= 0.878504
 Sum of electronic and zero-point Energies= -2189.277793
 Sum of electronic and thermal Energies= -2189.233071
 Sum of electronic and thermal Enthalpies= -2189.232127
 Sum of electronic and thermal Free Energies= -2189.354123

COMPOUND: Hd_{Cy}



Standard orientation:

Center Number	Atomic Number	Atomic Type	Coordinates (Angstroms)		
			X	Y	Z
1	24	0	-0.165887	-0.857172	0.621048
2	7	0	-0.066897	1.606687	-2.153756
3	6	0	-1.309705	0.844938	-2.245077
4	15	0	-1.980745	0.130531	-0.622518
5	6	0	1.135012	0.776767	-2.283169

6	15	0	1.806138	0.202810	-0.622867
7	6	0	-0.051657	2.748974	-3.081445
8	1	0	0.861122	3.343111	-2.911092
9	1	0	-0.083107	2.452781	-4.153209
10	1	0	-0.916238	3.400637	-2.873552
11	1	0	-2.100887	1.513222	-2.626717
12	1	0	-1.234670	-0.006925	-2.960613
13	1	0	1.925496	1.356620	-2.786486
14	1	0	0.957102	-0.127642	-2.907475
15	6	0	1.622903	-2.475819	3.954380
16	1	0	1.927380	-2.949668	4.905011
17	1	0	2.548418	-2.025013	3.539907
18	6	0	0.624428	-1.355079	4.321066
19	1	0	1.142267	-0.676050	5.023729
20	1	0	-0.219109	-1.794276	4.886327
21	6	0	1.119568	-3.565151	2.983572
22	1	0	1.684715	-4.499671	3.149376
23	1	0	0.066582	-3.810032	3.218214
24	6	0	1.252481	-3.154991	1.500834
25	1	0	2.234227	-3.474785	1.103869
26	1	0	1.367092	-2.039269	1.477171
27	6	0	0.014914	-0.487079	3.186347
28	6	0	-1.139477	-1.099156	2.384851
29	1	0	0.884067	-0.185799	2.510567
30	1	0	-0.307145	0.484460	3.603254
31	1	0	-1.301712	-2.170697	2.585280
32	1	0	-2.090686	-0.564235	2.521479
33	6	0	2.666518	1.704763	0.123206
34	6	0	3.516227	2.557612	-0.857760
35	6	0	1.663332	2.616713	0.882593
36	1	0	3.355202	1.266784	0.877623
37	6	0	4.269554	3.672328	-0.085261
38	1	0	2.848842	3.033932	-1.602656
39	1	0	4.237980	1.922415	-1.400782
40	6	0	2.418737	3.727424	1.652832
41	1	0	0.968680	3.077147	0.156224
42	1	0	1.059010	2.011037	1.585219
43	6	0	3.277816	4.574217	0.685413
44	1	0	4.865578	4.273797	-0.796046
45	1	0	4.973274	3.204003	0.630948
46	1	0	1.692892	4.369950	2.184943
47	1	0	3.076046	3.260225	2.413080
48	1	0	3.826636	5.354032	1.243643
49	1	0	2.612007	5.084121	-0.039204
50	6	0	3.184675	-1.011177	-1.079891
51	6	0	3.928519	-0.770796	-2.425897
52	6	0	4.219835	-1.140819	0.077408
53	1	0	2.666333	-1.991202	-1.164743
54	6	0	4.898883	-1.949738	-2.702216
55	1	0	4.510491	0.167905	-2.367922
56	1	0	3.212231	-0.679543	-3.262802
57	6	0	5.190248	-2.315783	-0.202852
58	1	0	4.805619	-0.203946	0.149159
59	1	0	3.705656	-1.297580	1.046119
60	6	0	5.918201	-2.109218	-1.551001
61	1	0	5.423925	-1.777893	-3.659725
62	1	0	4.311203	-2.883898	-2.804497

ANNEXE

63	1	0	5.922066	-2.396366	0.621770
64	1	0	4.613953	-3.262432	-0.236818
65	1	0	6.591001	-2.961789	-1.754804
66	1	0	6.543322	-1.196427	-1.489409
67	6	0	-2.950917	1.594787	0.061055
68	6	0	-4.014901	1.227172	1.133389
69	6	0	-1.980486	2.668424	0.629482
70	1	0	-3.484619	2.031380	-0.811572
71	6	0	-4.796086	2.495248	1.563202
72	1	0	-3.510333	0.797143	2.019243
73	1	0	-4.721508	0.473846	0.745712
74	6	0	-2.760191	3.928485	1.079923
75	1	0	-1.450751	2.234059	1.501751
76	1	0	-1.218472	2.934491	-0.123985
77	6	0	-3.838557	3.567205	2.127790
78	1	0	-5.554923	2.219019	2.318004
79	1	0	-5.331039	2.906885	0.684270
80	1	0	-2.052949	4.671404	1.492961
81	1	0	-3.248931	4.385434	0.196386
82	1	0	-4.404957	4.470374	2.418619
83	1	0	-3.346147	3.172202	3.038842
84	6	0	-3.240195	-1.086624	-1.315285
85	6	0	-3.797702	-2.074744	-0.250145
86	6	0	-4.403025	-0.415588	-2.101889
87	1	0	-2.651731	-1.688962	-2.043220
88	6	0	-4.674071	-3.152650	-0.936610
89	1	0	-4.414122	-1.524078	0.483102
90	1	0	-2.962254	-2.544119	0.301436
91	6	0	-5.276946	-1.505056	-2.777001
92	1	0	-5.033820	0.167967	-1.404694
93	1	0	-4.014358	0.273983	-2.874656
94	6	0	-5.830036	-2.497004	-1.728516
95	1	0	-5.074260	-3.844635	-0.173043
96	1	0	-4.044939	-3.745096	-1.631228
97	1	0	-6.106512	-1.021283	-3.324753
98	1	0	-4.662476	-2.056577	-3.515936
99	1	0	-6.438089	-3.273869	-2.226408
100	1	0	-6.492175	-1.953626	-1.025326
101	6	0	0.125627	-3.611801	0.535572
102	1	0	0.390862	-4.588778	0.083537
103	1	0	-0.797051	-3.791715	1.116905
104	6	0	-0.156605	-2.550512	-0.537438
105	1	0	-1.096005	-2.750323	-1.077318
106	1	0	0.661843	-2.488582	-1.279850

1	2	3	A
Frequencies --	21.7924	26.9616	29.4891
Red. masses --	3.7134	4.0351	3.9133
Frc consts --	0.0010	0.0017	0.0020
IR Inten --	0.0223	0.0722	0.0535

Zero-point correction=	0.957074 (Hartree/Particle)
Thermal correction to Energy=	1.001996
Thermal correction to Enthalpy=	1.002940
Thermal correction to Gibbs Free Energy=	0.879052

Sum of electronic and zero-point Energies= -2189.316608
Sum of electronic and thermal Energies= -2189.271687
Sum of electronic and thermal Enthalpies= -2189.270743
Sum of electronic and thermal Free Energies= -2189.394630

Table 1. Crystal data for **3b**

Compound	epmods5b
Molecular formula	C ₃₀ H ₃₃ Br ₂ NNiP ₂ ,CH ₂ Cl ₂
Molecular weight	772.97
Crystal habit	Red Needle
Crystal dimensions(mm)	0.40x0.10x0.04
Crystal system	orthorhombic
Space group	Pnma
a(Å)	21.507(1)
b(Å)	17.871(1)
c(Å)	8.499(1)
α(°)	90.00
β(°)	90.00
γ(°)	90.00
V(Å ³)	3266.6(5)
Z	4
d(g·cm ⁻³)	1.572
F(000)	1560
μ(cm ⁻¹)	3.324
Absorption corrections	multi-scan ; 0.3498 min, 0.8785 max
Diffractometer	KappaCCD
X-ray source	MoKα
λ(Å)	0.71069
Monochromator	graphite
T (K)	150.0(1)
Scan mode	phi and omega scans
Maximum θ	30.02
HKL ranges	-18 30 ; -24 25 ; -9 11
Reflections measured	25473

ANNEXE

Unique data	4895
Rint	0.0389
Reflections used	3954
Criterion	I > 2 σ (I)
Refinement type	Fsqd
Hydrogen atoms	constr
Parameters refined	188
Reflections / parameter	21
wR2	0.0667
R1	0.0276
Weights a, b	0.0289 ; 0.9741
GoF	1.054
difference peak / hole (e \AA^{-3})	0.633(0.074) / -0.637(0.074)

Table 2. Atomic Coordinates (A x 10⁴) and equivalent isotropic displacement parameters (A² x 10³) for epmods5b

atom	x	y	z	U(eq)
Br(1)	3846(1)	1560(1)	2928(1)	24(1)
Ni(1)	3606(1)	2500	4740(1)	16(1)
P(1)	3357(1)	1597(1)	6326(1)	17(1)
N(1)	2690(1)	2500	8215(2)	19(1)
C(1)	3086(1)	1840(1)	8328(2)	20(1)
C(2)	3989(1)	947(1)	6734(2)	22(1)
C(3)	4026(1)	231(1)	6090(2)	26(1)
C(4)	4521(1)	-234(1)	6477(2)	34(1)
C(5)	4979(1)	6(1)	7484(3)	39(1)
C(6)	4953(1)	720(1)	8093(3)	41(1)
C(7)	4465(1)	1191(1)	7725(2)	32(1)
C(8)	2688(1)	1061(1)	5654(2)	19(1)
C(9)	2516(1)	399(1)	6411(2)	26(1)
C(10)	1965(1)	42(1)	6027(2)	30(1)
C(11)	1576(1)	345(1)	4892(2)	28(1)
C(12)	1743(1)	1001(1)	4131(2)	26(1)
C(13)	2297(1)	1356(1)	4507(2)	22(1)
C(14)	2116(1)	2500	9221(3)	22(1)
C(15)	2290(1)	2500	10965(3)	38(1)
C(16)	1726(1)	3187(1)	8813(3)	38(1)
Cl(1)	543(1)	2500	1886(1)	50(1)
Cl(2)	626(1)	2500	5314(1)	51(1)
C(17)	164(2)	2500	3680(4)	103(2)

U(eq) is defined as 1/3 the trace of the U_{ij} tensor.

Table 3. Bond lengths (A) and angles (deg) for epmods5b

Br(1)-Ni(1)	2.3380(3)	Ni(1)-P(1)#8	2.1698(5)
Ni(1)-P(1)	2.1698(5)	Ni(1)-Br(1)#8	2.3380(3)
P(1)-C(8)	1.819(2)	P(1)-C(2)	1.821(2)
P(1)-C(1)	1.850(2)	N(1)-C(1)#8	1.459(2)
N(1)-C(1)	1.459(2)	N(1)-C(14)	1.502(3)

C(1)-H(1A)	0.9900	C(1)-H(1B)	0.9900
C(2)-C(3)	1.394(2)	C(2)-C(7)	1.395(3)
C(3)-C(4)	1.390(3)	C(3)-H(3)	0.9500
C(4)-C(5)	1.375(3)	C(4)-H(4)	0.9500
C(5)-C(6)	1.379(3)	C(5)-H(5)	0.9500
C(6)-C(7)	1.382(3)	C(6)-H(6)	0.9500
C(7)-H(7)	0.9500	C(8)-C(13)	1.391(2)
C(8)-C(9)	1.397(2)	C(9)-C(10)	1.385(3)
C(9)-H(9)	0.9500	C(10)-C(11)	1.388(3)
C(10)-H(10)	0.9500	C(11)-C(12)	1.387(3)
C(11)-H(11)	0.9500	C(12)-C(13)	1.388(2)
C(12)-H(12)	0.9500	C(13)-H(13)	0.9500
C(14)-C(16)#8	1.526(2)	C(14)-C(16)	1.526(2)
C(14)-C(15)	1.529(3)	C(15)-H(15A)	0.9805
C(15)-H(15B)	0.9748	C(16)-H(16A)	0.9800
C(16)-H(16B)	0.9800	C(16)-H(16C)	0.9800
Cl(1)-C(17)	1.729(4)	Cl(2)-C(17)	1.708(4)
C(17)-H(17A)	0.9900	C(17)-H(17B)	0.9900

P(1)#8-Ni(1)-P(1)	96.14(3)	P(1)#8-Ni(1)-Br(1)	177.01(2)
P(1)-Ni(1)-Br(1)	85.93(1)	P(1)#8-Ni(1)-Br(1)#8	85.93(1)
P(1)-Ni(1)-Br(1)#8	177.01(2)	Br(1)-Ni(1)-Br(1)#8	91.93(1)
C(8)-P(1)-C(2)	108.35(8)	C(8)-P(1)-C(1)	99.43(8)
C(2)-P(1)-C(1)	102.05(8)	C(8)-P(1)-Ni(1)	113.05(6)
C(2)-P(1)-Ni(1)	114.08(6)	C(1)-P(1)-Ni(1)	118.32(6)
C(1)#8-N(1)-C(1)	108.0(2)	C(1)#8-N(1)-C(14)	116.3(1)
C(1)-N(1)-C(14)	116.3(1)	N(1)-C(1)-P(1)	108.2(1)
N(1)-C(1)-H(1A)	110.1	P(1)-C(1)-H(1A)	110.1
N(1)-C(1)-H(1B)	110.1	P(1)-C(1)-H(1B)	110.1
H(1A)-C(1)-H(1B)	108.4	C(3)-C(2)-C(7)	118.8(2)
C(3)-C(2)-P(1)	123.5(1)	C(7)-C(2)-P(1)	117.6(1)
C(4)-C(3)-C(2)	120.0(2)	C(4)-C(3)-H(3)	120.0
C(2)-C(3)-H(3)	120.0	C(5)-C(4)-C(3)	120.6(2)
C(5)-C(4)-H(4)	119.7	C(3)-C(4)-H(4)	119.7
C(4)-C(5)-C(6)	119.6(2)	C(4)-C(5)-H(5)	120.2
C(6)-C(5)-H(5)	120.2	C(5)-C(6)-C(7)	120.7(2)
C(5)-C(6)-H(6)	119.7	C(7)-C(6)-H(6)	119.7
C(6)-C(7)-C(2)	120.3(2)	C(6)-C(7)-H(7)	119.9
C(2)-C(7)-H(7)	119.9	C(13)-C(8)-C(9)	118.9(2)
C(13)-C(8)-P(1)	119.9(1)	C(9)-C(8)-P(1)	120.7(1)
C(10)-C(9)-C(8)	120.6(2)	C(10)-C(9)-H(9)	119.7
C(8)-C(9)-H(9)	119.7	C(9)-C(10)-C(11)	120.0(2)
C(9)-C(10)-H(10)	120.0	C(11)-C(10)-H(10)	120.0
C(12)-C(11)-C(10)	119.8(2)	C(12)-C(11)-H(11)	120.1
C(10)-C(11)-H(11)	120.1	C(11)-C(12)-C(13)	120.2(2)
C(11)-C(12)-H(12)	119.9	C(13)-C(12)-H(12)	119.9
C(12)-C(13)-C(8)	120.5(2)	C(12)-C(13)-H(13)	119.8
C(8)-C(13)-H(13)	119.8	N(1)-C(14)-C(16)#8	108.8(1)
N(1)-C(14)-C(16)	108.8(1)	C(16)#8-C(14)-C(16)	107.1(2)
N(1)-C(14)-C(15)	110.5(2)	C(16)#8-C(14)-C(15)	110.8(1)
C(16)-C(14)-C(15)	110.8(1)	C(14)-C(15)-H(15A)	109.4
C(14)-C(15)-H(15B)	109.8	H(15A)-C(15)-H(15B)	110.2
C(14)-C(16)-H(16A)	109.5	C(14)-C(16)-H(16B)	109.5
H(16A)-C(16)-H(16B)	109.5	C(14)-C(16)-H(16C)	109.5
H(16B)-C(16)-H(16C)	109.5	H(16B)-C(16)-H(16C)	109.5
Cl(2)-C(17)-Cl(1)	116.3(2)	Cl(2)-C(17)-H(17A)	108.2
Cl(1)-C(17)-H(17A)	108.2	Cl(2)-C(17)-H(17B)	108.2
Cl(1)-C(17)-H(17B)	108.2	H(17A)-C(17)-H(17B)	107.4

Estimated standard deviations are given in the parenthesis.

ANNEXE

Symmetry operators ::

1: x, y, z 2: -x+1/2, -y, z+1/2 3: x+1/2, -y+1/2, -z+1/2
4: -x, y+1/2, -z 5: -x, -y, -z 6: x-1/2, y, -z-1/2
7: -x-1/2, y-1/2, z-1/2 8: x, -y-1/2, z

Table 4. Anisotropic displacement parameters ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) for epmods5b

atom	U11	U22	U33	U23	U13	U12
Br(1)	31(1)	17(1)	24(1)	-4(1)	6(1)	-1(1)
Ni(1)	18(1)	12(1)	16(1)	0	1(1)	0
P(1)	19(1)	13(1)	18(1)	2(1)	0(1)	0(1)
N(1)	19(1)	19(1)	17(1)	0	1(1)	0
C(1)	24(1)	21(1)	17(1)	2(1)	0(1)	1(1)
C(2)	22(1)	19(1)	24(1)	5(1)	3(1)	2(1)
C(3)	31(1)	21(1)	27(1)	3(1)	5(1)	3(1)
C(4)	43(1)	22(1)	37(1)	5(1)	14(1)	12(1)
C(5)	36(1)	42(1)	40(1)	10(1)	5(1)	20(1)
C(6)	31(1)	45(1)	46(1)	-3(1)	-10(1)	14(1)
C(7)	30(1)	28(1)	39(1)	-2(1)	-7(1)	7(1)
C(8)	21(1)	17(1)	19(1)	-1(1)	2(1)	-2(1)
C(9)	29(1)	22(1)	26(1)	5(1)	-1(1)	-3(1)
C(10)	35(1)	23(1)	32(1)	0(1)	6(1)	-9(1)
C(11)	24(1)	29(1)	30(1)	-9(1)	5(1)	-7(1)
C(12)	24(1)	28(1)	25(1)	-5(1)	-2(1)	2(1)
C(13)	27(1)	17(1)	22(1)	0(1)	0(1)	0(1)
C(14)	21(1)	27(1)	18(1)	0	2(1)	0
C(15)	32(2)	66(2)	16(1)	0	4(1)	0
C(16)	29(1)	44(1)	39(1)	9(1)	11(1)	11(1)
Cl(1)	45(1)	56(1)	50(1)	0	17(1)	0
Cl(2)	41(1)	56(1)	55(1)	0	-10(1)	0
C(17)	29(2)	243(7)	36(2)	0	0(2)	0

The anisotropic displacement factor exponent takes the form

$$2 \pi^2 [h^2 a^{*2} U_{11} + \dots + 2 h k a^* b^* U_{12}]$$

Table 5. Hydrogen Coordinates ($\text{\AA} \times 10^4$) and equivalent isotropic displacement parameters ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) for epmods5b

atom	x	y	z	U(eq)
H(1A)	2850	1417	8785	25
H(1B)	3447	1945	9018	25
H(3)	3713	62	5386	32
H(4)	4542	-723	6042	41
H(5)	5313	-318.0000	7758	47
H(6)	5274	891	8773	49
H(7)	4453	1683	8148	39
H(9)	2779	192	7197	31
H(10)	1854	-410	6541	36
H(11)	1195	103	4637	33
H(12)	1478	1208	3351	31
H(13)	2410	1804	3978	26
H(15A)	2543	2943	11199	46
H(15B)	1914	2500	11605	46
H(16A)	1668	3212	7670	56
H(16B)	1941	3639	9174	56
H(16C)	1320	3150	9331	56
H(17A)	-108	2946	3723	123
H(17B)	-108	2054	3723	123

Table 1. Crystal data for **3c**

Compound	epmods7a
Molecular formula	$\text{C}_{32}\text{H}_{29}\text{Br}_2\text{NNiP}_2\text{CH}_2\text{Cl}_2$
Molecular weight	792.96
Crystal habit	Red Needle
Crystal dimensions(mm)	0.46x0.12x0.12
Crystal system	monoclinic
Space group	$P2_1/c$
a(\AA)	9.765(1)
b(\AA)	13.184(1)
c(\AA)	26.378(1)
$\alpha(^{\circ})$	90.00
$\beta(^{\circ})$	106.844(1)
$\gamma(^{\circ})$	90.00
V(\AA^3)	3250.3(4)
Z	4
d(g-cm $^{-3}$)	1.620
F(000)	1592
$\mu(\text{cm}^{-1})$	3.343
Absorption corrections	multi-scan ; 0.3085 min, 0.6898 max
Diffractionmeter	KappaCCD
X-ray source	MoK α
$\lambda(\text{\AA})$	0.71069
Monochromator	graphite
T (K)	150.0(1)
Scan mode	phi and omega scans
Maximum θ	30.03
HKL ranges	-13 13 ; -14 18 ; -25 37
Reflections measured	21877
Unique data	9335
Rint	0.0529
Reflections used	6271
Criterion	$I > 2\sigma(I)$

ANNEXE

Refinement type	Fsqd
Hydrogen atoms	constr
Parameters refined	370
Reflections / parameter	16
wR2	0.0993
R1	0.0423
Weights a, b	0.0420 ; 0.0000
GoF	0.974
difference peak / hole (e Å ⁻³)	0.703(0.110) / -0.850(0.110)

C(29)	9406(4)	-7696(2)	-38(1)	31(1)
C(30)	10556(4)	-7038(2)	119(1)	32(1)
C(31)	10561(3)	-6162(2)	-165(1)	29(1)
C(32)	9407(3)	-5932(2)	-601(1)	24(1)
Cl(1)	5049(1)	-9159(1)	-544(1)	52(1)
Cl(2)	7577(2)	-10435(1)	-327(1)	95(1)
C(33)	5771(5)	-10318(2)	-676(2)	51(1)

U(eq) is defined as 1/3 the trace of the U_{ij} tensor.

Table 2. Atomic Coordinates (A x 10⁴) and equivalent isotropic displacement parameters (Å² x 10³) for epmods7a

atom	x	y	z	U(eq)
Br(1)	4037(1)	-4292(1)	-3060(1)	30(1)
Br(2)	1840(1)	-4643(1)	-2321(1)	27(1)
Ni(1)	4132(1)	-5177(1)	-2280(1)	16(1)
P(1)	6387(1)	-5421(1)	-2186(1)	17(1)
P(2)	4157(1)	-5924(1)	-1546(1)	16(1)
N(1)	7066(2)	-6299(2)	-1200(1)	17(1)
C(1)	7374(3)	-6378(2)	-1707(1)	19(1)
C(2)	5686(3)	-6748(2)	-1217(1)	19(1)
C(3)	7334(3)	-4249(2)	-1936(1)	18(1)
C(4)	6570(3)	-3421(2)	-1838(1)	23(1)
C(5)	7272(4)	-2520(2)	-1645(1)	29(1)
C(6)	8738(4)	-2453(2)	-1547(1)	30(1)
C(7)	9506(3)	-3273(2)	-1642(1)	27(1)
C(8)	8812(3)	-4170(2)	-1832(1)	22(1)
C(9)	6884(3)	-5810(2)	-2770(1)	18(1)
C(10)	7490(3)	-5152(2)	-3055(1)	25(1)
C(11)	7821(4)	-5491(2)	-3501(1)	29(1)
C(12)	7519(3)	-6481(2)	-3677(1)	27(1)
C(13)	6906(3)	-7136(2)	-3396(1)	25(1)
C(14)	6603(3)	-6809(2)	-2944(1)	21(1)
C(15)	4148(3)	-4978(2)	-1040(1)	17(1)
C(16)	5402(3)	-4445(2)	-791(1)	23(1)
C(17)	5384(3)	-3685(2)	-429(1)	27(1)
C(18)	4128(3)	-3446(2)	-314(1)	26(1)
C(19)	2885(3)	-3979(2)	-555(1)	25(1)
C(20)	2887(3)	-4737(2)	-921(1)	21(1)
C(21)	2689(3)	-6785(2)	-1556(1)	17(1)
C(22)	1716(3)	-7078(2)	-2031(1)	22(1)
C(23)	582(3)	-7708(2)	-2029(1)	27(1)
C(24)	430(3)	-8068(2)	-1556(1)	28(1)
C(25)	1416(3)	-7804(2)	-1083(1)	27(1)
C(26)	2552(3)	-7157(2)	-1081(1)	23(1)
C(27)	8246(3)	-6587(2)	-757(1)	19(1)
C(28)	8265(3)	-7485(2)	-476(1)	24(1)

ANNEXE

Table 3. Bond lengths (Å) and angles (deg) for epmods7a

Br(1)-Ni(1)	2.3438(4)	Br(2)-Ni(1)	2.3192(5)	N(1)-C(2)-H(2B)	109.0	P(2)-C(2)-H(2B)	109.0
Ni(1)-P(2)	2.1651(8)	Ni(1)-P(1)	2.1671(8)	H(2A)-C(2)-H(2B)	107.8	C(4)-C(3)-C(8)	119.1(3)
P(1)-C(9)	1.818(3)	P(1)-C(3)	1.823(3)	C(4)-C(3)-P(1)	119.3(2)	C(8)-C(3)-P(1)	121.5(2)
P(1)-C(1)	1.848(3)	P(2)-C(21)	1.824(3)	C(3)-C(4)-C(5)	120.3(3)	C(3)-C(4)-H(4)	119.8
P(2)-C(15)	1.829(3)	P(2)-C(2)	1.847(3)	C(5)-C(4)-H(4)	119.8	C(6)-C(5)-C(4)	119.8(3)
N(1)-C(27)	1.433(3)	N(1)-C(1)	1.458(3)	C(6)-C(5)-H(5)	120.1	C(4)-C(5)-H(5)	120.1
N(1)-C(2)	1.460(3)	C(1)-H(1A)	0.9900	C(7)-C(6)-C(5)	120.3(3)	C(7)-C(6)-H(6)	119.8
C(1)-H(1B)	0.9900	C(2)-H(2A)	0.9900	C(5)-C(6)-H(6)	119.8	C(6)-C(7)-C(8)	120.1(3)
C(2)-H(2B)	0.9900	C(3)-C(4)	1.388(4)	C(6)-C(7)-H(7)	120.0	C(8)-C(7)-H(7)	120.0
C(3)-C(8)	1.392(4)	C(4)-C(5)	1.391(4)	C(7)-C(8)-C(3)	120.4(3)	C(7)-C(8)-H(8)	119.8
C(4)-H(4)	0.9500	C(5)-C(6)	1.382(4)	C(3)-C(8)-H(8)	119.8	C(10)-C(9)-C(14)	119.1(3)
C(5)-H(5)	0.9500	C(6)-C(7)	1.378(4)	C(10)-C(9)-P(1)	122.9(2)	C(14)-C(9)-P(1)	118.0(2)
C(6)-H(6)	0.9500	C(7)-C(8)	1.384(4)	C(11)-C(10)-C(9)	120.0(3)	C(11)-C(10)-H(10)	120.0
C(7)-H(7)	0.9500	C(8)-H(8)	0.9500	C(9)-C(10)-H(10)	120.0	C(10)-C(11)-C(12)	120.6(3)
C(9)-C(10)	1.386(4)	C(9)-C(14)	1.396(4)	C(10)-C(11)-H(11)	119.7	C(12)-C(11)-H(11)	119.7
C(10)-C(11)	1.382(4)	C(10)-H(10)	0.9500	C(13)-C(12)-C(11)	119.5(3)	C(13)-C(12)-H(12)	120.2
C(11)-C(12)	1.387(4)	C(11)-H(11)	0.9500	C(11)-C(12)-H(12)	120.2	C(14)-C(13)-C(12)	120.2(3)
C(12)-C(13)	1.382(4)	C(12)-H(12)	0.9500	C(14)-C(13)-H(13)	119.9	C(12)-C(13)-H(13)	119.9
C(13)-C(14)	1.378(4)	C(13)-H(13)	0.9500	C(13)-C(14)-C(9)	120.5(2)	C(13)-C(14)-H(14)	119.7
C(14)-H(14)	0.9500	C(15)-C(20)	1.393(4)	C(9)-C(14)-H(14)	119.7	C(20)-C(15)-C(16)	119.4(2)
C(15)-C(16)	1.400(4)	C(16)-C(17)	1.387(4)	C(20)-C(15)-P(2)	120.8(2)	C(16)-C(15)-P(2)	119.7(2)
C(16)-H(16)	0.9500	C(17)-C(18)	1.383(4)	C(17)-C(16)-C(15)	120.1(3)	C(17)-C(16)-H(16)	119.9
C(17)-H(17)	0.9500	C(18)-C(19)	1.387(4)	C(15)-C(16)-H(16)	119.9	C(18)-C(17)-C(16)	120.3(3)
C(18)-H(18)	0.9500	C(19)-C(20)	1.390(4)	C(18)-C(17)-H(17)	119.9	C(16)-C(17)-H(17)	119.9
C(19)-H(19)	0.9500	C(20)-H(20)	0.9500	C(17)-C(18)-C(19)	119.9(3)	C(17)-C(18)-H(18)	120.1
C(21)-C(26)	1.388(4)	C(21)-C(22)	1.390(4)	C(19)-C(18)-H(18)	120.1	C(18)-C(19)-C(20)	120.4(3)
C(22)-C(23)	1.385(4)	C(22)-H(22)	0.9500	C(18)-C(19)-H(19)	119.8	C(20)-C(19)-H(19)	119.8
C(23)-C(24)	1.383(4)	C(23)-H(23)	0.9500	C(19)-C(20)-C(15)	120.0(3)	C(19)-C(20)-H(20)	120.0
C(24)-C(25)	1.381(4)	C(24)-H(24)	0.9500	C(15)-C(20)-H(20)	120.0	C(26)-C(21)-C(22)	119.7(3)
C(25)-C(26)	1.397(4)	C(25)-H(25)	0.9500	C(26)-C(21)-P(2)	119.3(2)	C(22)-C(21)-P(2)	121.0(2)
C(26)-H(26)	0.9500	C(27)-C(32)	1.389(4)	C(23)-C(22)-C(21)	120.1(3)	C(23)-C(22)-H(22)	119.9
C(27)-C(28)	1.394(4)	C(28)-C(29)	1.382(4)	C(21)-C(22)-H(22)	119.9	C(24)-C(23)-C(22)	120.2(3)
C(28)-H(28)	0.9500	C(29)-C(30)	1.384(4)	C(24)-C(23)-H(23)	119.9	C(22)-C(23)-H(23)	119.9
C(29)-H(29)	0.9500	C(30)-C(31)	1.377(4)	C(25)-C(24)-C(23)	120.0(3)	C(25)-C(24)-H(24)	120.0
C(30)-H(30)	0.9500	C(31)-C(32)	1.392(4)	C(23)-C(24)-H(24)	120.0	C(24)-C(25)-C(26)	120.2(3)
C(31)-H(31)	0.9500	C(32)-H(32)	0.9500	C(24)-C(25)-H(25)	119.9	C(26)-C(25)-H(25)	119.9
Cl(1)-C(33)	1.758(4)	Cl(2)-C(33)	1.744(5)	C(21)-C(26)-C(25)	119.7(3)	C(21)-C(26)-H(26)	120.1
C(33)-H(33A)	0.9900	C(33)-H(33B)	0.9900	C(25)-C(26)-H(26)	120.1	C(32)-C(27)-C(28)	119.1(3)
				C(32)-C(27)-N(1)	118.1(2)	C(28)-C(27)-N(1)	122.8(3)
				C(29)-C(28)-C(27)	119.9(3)	C(29)-C(28)-H(28)	120.0
				C(27)-C(28)-H(28)	120.0	C(28)-C(29)-C(30)	120.8(3)
				C(28)-C(29)-H(29)	119.6	C(30)-C(29)-H(29)	119.6
				C(31)-C(30)-C(29)	119.6(3)	C(31)-C(30)-H(30)	120.2
				C(29)-C(30)-H(30)	120.2	C(30)-C(31)-C(32)	120.2(3)
				C(30)-C(31)-H(31)	119.9	C(32)-C(31)-H(31)	119.9
				C(27)-C(32)-C(31)	120.4(3)	C(27)-C(32)-H(32)	119.8
				C(31)-C(32)-H(32)	119.8	Cl(2)-C(33)-Cl(1)	112.0(2)
				Cl(2)-C(33)-H(33A)	109.2	Cl(1)-C(33)-H(33A)	109.2
				Cl(2)-C(33)-H(33B)	109.2	Cl(1)-C(33)-H(33B)	109.2
				H(33A)-C(33)-H(33B)	107.9		
P(2)-Ni(1)-P(1)	94.75(3)	P(2)-Ni(1)-Br(2)	86.58(2)				
P(1)-Ni(1)-Br(2)	170.23(3)	P(2)-Ni(1)-Br(1)	176.82(2)				
P(1)-Ni(1)-Br(1)	87.37(2)	Br(2)-Ni(1)-Br(1)	90.93(2)				
C(9)-P(1)-C(3)	108.3(1)	C(9)-P(1)-C(1)	100.0(1)				
C(3)-P(1)-C(1)	102.8(1)	C(9)-P(1)-Ni(1)	117.2(1)				
C(3)-P(1)-Ni(1)	107.9(1)	C(1)-P(1)-Ni(1)	119.4(1)				
C(21)-P(2)-C(15)	105.3(1)	C(21)-P(2)-C(2)	99.6(1)				
C(15)-P(2)-C(2)	103.4(1)	C(21)-P(2)-Ni(1)	117.8(1)				
C(15)-P(2)-Ni(1)	110.0(1)	C(2)-P(2)-Ni(1)	119.1(1)				
C(27)-N(1)-C(1)	113.5(2)	C(27)-N(1)-C(2)	115.8(2)				
C(1)-N(1)-C(2)	112.1(2)	N(1)-C(1)-P(1)	112.0(2)				
N(1)-C(1)-H(1A)	109.2	P(1)-C(1)-H(1A)	109.2				
N(1)-C(1)-H(1B)	109.2	P(1)-C(1)-H(1B)	109.2				
H(1A)-C(1)-H(1B)	107.9	N(1)-C(2)-P(2)	113.0(2)				
N(1)-C(2)-H(2A)	109.0	P(2)-C(2)-H(2A)	109.0				

ANNEXE

Table 4. Anisotropic displacement parameters ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) for epmods7a

atom	U11	U22	U33	U23	U13	U12
Br(1)	29(1)	36(1)	28(1)	14(1)	14(1)	10(1)
Br(2)	17(1)	33(1)	32(1)	8(1)	10(1)	10(1)
Ni(1)	13(1)	17(1)	19(1)	2(1)	7(1)	2(1)
P(1)	14(1)	17(1)	21(1)	1(1)	8(1)	1(1)
P(2)	13(1)	18(1)	18(1)	0(1)	6(1)	1(1)
N(1)	13(1)	21(1)	20(1)	2(1)	7(1)	3(1)
C(1)	15(2)	18(1)	23(2)	2(1)	8(1)	4(1)
C(2)	15(2)	20(1)	23(2)	2(1)	6(1)	2(1)
C(3)	17(2)	20(1)	18(2)	1(1)	7(1)	-1(1)
C(4)	19(2)	25(2)	28(2)	-3(1)	10(1)	0(1)
C(5)	33(2)	24(2)	33(2)	-7(1)	13(2)	2(1)
C(6)	32(2)	29(2)	28(2)	-6(1)	9(2)	-9(1)
C(7)	21(2)	30(2)	32(2)	0(1)	11(2)	-6(1)
C(8)	18(2)	24(2)	25(2)	0(1)	9(1)	1(1)
C(9)	13(1)	19(1)	24(2)	1(1)	7(1)	2(1)
C(10)	29(2)	20(1)	30(2)	-2(1)	15(2)	-3(1)
C(11)	39(2)	28(2)	29(2)	-1(1)	23(2)	-6(1)
C(12)	31(2)	29(2)	29(2)	-2(1)	17(2)	4(1)
C(13)	28(2)	21(1)	28(2)	-4(1)	9(2)	-1(1)
C(14)	21(2)	19(1)	24(2)	1(1)	10(1)	-2(1)
C(15)	17(2)	17(1)	18(2)	0(1)	5(1)	3(1)
C(16)	16(2)	28(2)	25(2)	-4(1)	6(1)	-1(1)
C(17)	24(2)	29(2)	25(2)	-7(1)	2(1)	-4(1)
C(18)	31(2)	27(2)	20(2)	-4(1)	9(1)	1(1)
C(19)	25(2)	28(2)	26(2)	0(1)	15(2)	4(1)
C(20)	18(2)	23(1)	21(2)	0(1)	7(1)	-1(1)
C(21)	13(1)	17(1)	23(2)	-1(1)	9(1)	1(1)
C(22)	23(2)	22(1)	22(2)	-4(1)	7(1)	-3(1)
C(23)	21(2)	25(2)	33(2)	-8(1)	7(2)	-4(1)
C(24)	23(2)	19(2)	49(2)	-7(1)	18(2)	-4(1)
C(25)	29(2)	22(2)	36(2)	0(1)	19(2)	-2(1)
C(26)	22(2)	25(1)	23(2)	2(1)	9(1)	-1(1)
C(27)	16(2)	23(1)	21(2)	-1(1)	7(1)	6(1)
C(28)	19(2)	27(2)	28(2)	5(1)	7(1)	5(1)
C(29)	27(2)	39(2)	29(2)	11(1)	11(2)	11(1)
C(30)	23(2)	51(2)	21(2)	1(1)	4(2)	10(2)
C(31)	20(2)	40(2)	25(2)	-7(1)	3(1)	4(1)
C(32)	23(2)	25(2)	26(2)	-3(1)	9(1)	1(1)
Cl(1)	58(1)	37(1)	69(1)	5(1)	30(1)	2(1)
Cl(2)	60(1)	88(1)	129(1)	23(1)	17(1)	28(1)
C(33)	61(3)	39(2)	54(3)	4(2)	17(2)	4(2)

The anisotropic displacement factor exponent takes the form
 $2 \pi^2 [h^2 a^{*2} U(11) + \dots + 2 h k a^* b^* U(12)]$

Table 5. Hydrogen Coordinates ($\text{\AA} \times 10^4$) and equivalent isotropic displacement parameters ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) for epmods7a

atom	x	y	z	U(eq)
H(1A)	7112	-7064	-1855	22
H(1B)	8414	-6286	-1650.9999	22
H(2A)	5664	-6888	-851	23
H(2B)	5583	-7403	-1408	23
H(4)	5563	-3470	-1903	28
H(5)	6743	-1953	-1581	35
H(6)	9218	-1840	-1414	35
H(7)	10513	-3221.0002	-1576	33
H(8)	9347	-4736	-1893	26
H(10)	7677	-4468	-2943	30
H(11)	8260	-5043	-3689	35
H(12)	7731	-6706	-3987	33
H(13)	6694	-7814.0005	-3515	31
H(14)	6197	-7268.0005	-2750	25
H(16)	6267	-4604	-870	28
H(17)	6239	-3327.0002	-260	33
H(18)	4116	-2917	-71	31
H(19)	2028	-3827	-469	30
H(20)	2028	-5089	-1091	25
H(22)	1829	-6847	-2357	27
H(23)	-95	-7893.0005	-2354	32
H(24)	-352	-8497	-1556	34
H(25)	1323	-8063	-759.0001	32
H(26)	3227	-6973	-754.9999	27
H(28)	7494	-7950.9995	-586	29
H(29)	9401	-8300	158	38
H(30)	11337	-7189.0005	421	38
H(31)	11355	-5713.0005	-62	35
H(32)	9412	-5323	-793	29
H(33A)	5231	-10884	-577	61
H(33B)	5658	-10369	-1060	61

ANNEXE

Table 1. Crystal data for **8d**

Compound	ep514
Molecular formula	C ₄₆ H ₇₈ Li ₂ N ₂ O ₂ P ₂
Molecular weight	766.92
Crystal habit	Colorless Block
Crystal dimensions(mm)	0.22x0.18x0.16
Crystal system	triclinic
Space group	P1
a(Å)	10.870(1)
b(Å)	19.739(1)
c(Å)	21.521(1)
α(°)	92.377(1)
β(°)	90.276(1)
γ(°)	91.423(1)
V(Å ³)	4612.1(5)
Z	4
d(g·cm ⁻³)	1.104
F(000)	1680
μ(cm ⁻¹)	0.131
Absorption corrections	multi-scan ; 0.9718 min, 0.9794 max
Diffractometer	KappaCCD
X-ray source	MoKα
λ(Å)	0.71069
Monochromator	graphite
T (K)	150.0(1)
Scan mode	phi and omega scans
Maximum θ	30.02
HKL ranges	-15 15 ; -27 22 ; -30 28
Reflections measured	58635
Unique data	41539
Rint	0.0338
Reflections used	30054
Criterion	I > 2σ(I)

Refinement type	Fsqd
Hydrogen atoms	constr
Parameters refined	1961
Reflections / parameter	15
wR2	0.1665
R1	0.0598
Flack's parameter	0.05(5)
Weights a, b	0.0766 ; 1.4717
GoF	1.028
difference peak / hole (e Å ⁻³)	0.513(0.060) / -0.302(0.060)

Table 2. Atomic Coordinates (A x 10⁴) and equivalent isotropic displacement parameters (Å² x 10³) for ep514

atom	x	y	z	U(eq)
P(1)	3958(1)	3519(1)	6380(1)	26(1)
P(2)	4118(1)	256(1)	6712(1)	27(1)
O(1)	2260(2)	2067(1)	5440(1)	36(1)
O(2)	5941(2)	1700(1)	7606(1)	34(1)
N(1)	5120(2)	2335(2)	6222(1)	27(1)
N(2)	3010(2)	1461(2)	6865(1)	27(1)
C(1)	5340(3)	3007(2)	6517(2)	27(1)
C(2)	2762(3)	792(2)	6561(2)	30(1)
C(9)	4196(3)	4280(2)	6916(1)	25(1)
C(10)	3994(3)	4069(2)	7590(2)	32(1)
C(11)	4100(4)	4676(2)	8051(2)	37(1)
C(12)	3217(4)	5223(2)	7891(2)	37(1)
C(13)	3437(3)	5450(2)	7232(2)	36(1)
C(14)	3329(3)	4848(2)	6759(2)	30(1)
C(15)	4295(3)	3786(2)	5583(1)	26(1)
C(16)	3119(3)	3976(2)	5233(2)	33(1)
C(17)	3383(3)	4085(2)	4551(2)	39(1)
C(18)	4393(3)	4627(2)	4476(2)	40(1)
C(19)	5568(3)	4438(2)	4823(2)	38(1)
C(20)	7702(4)	1523(3)	6974(2)	58(1)
C(21)	5798(3)	2151(2)	5705(1)	25(1)
C(22)	6728(4)	2530(2)	5418(2)	46(1)
C(23)	7317(5)	2286(3)	4888(2)	66(2)
C(24)	7050(4)	1650(3)	4626(2)	50(1)
C(25)	6144(3)	1267(2)	4892(2)	38(1)
C(26)	5536(3)	1506(2)	5417(2)	34(1)
C(27)	2800(4)	2052(2)	4825(2)	43(1)
C(28)	2628(5)	1376(3)	4481(2)	59(1)
C(29)	967(4)	2076(3)	5427(2)	57(1)
C(30)	478(4)	2232(3)	6053(2)	68(2)
C(31)	3811(3)	-516(2)	6210(2)	29(1)
C(32)	3984(3)	-339(2)	5523(2)	35(1)
C(33)	3818(3)	-959(2)	5081(2)	38(1)
C(34)	4676(4)	-1511(2)	5242(2)	45(1)
C(35)	4522(4)	-1709(2)	5922(2)	41(1)
C(36)	4681(3)	-1088(2)	6363(2)	31(1)
C(37)	3777(3)	9(2)	7521(2)	29(1)

ANNEXE

C(38)	2717(3)	-512(2)	7600(2)	31(1)	C(92)	4560(4)	7316(2)	619(2)	40(1)
C(39)	2466(3)	-625(2)	8287(2)	39(1)	C(93)	3049(3)	7215(3)	2779(2)	59(1)
C(40)	3646(4)	-849(2)	8607(2)	46(1)	C(94)	2623(4)	7361(3)	2129(2)	62(1)
C(41)	4673(3)	-328(2)	8547(2)	41(1)	C(95)	4856(4)	7030(2)	3387(2)	38(1)
C(42)	4933(3)	-203(2)	7864(2)	33(1)	C(96)	4573(4)	6352(2)	3646(2)	47(1)
C(43)	2330(3)	1645(2)	7376(2)	26(1)	Li(3)	6967(5)	6686(3)	1302(3)	33(1)
C(44)	1343(3)	1281(2)	7640(2)	39(1)	Li(4)	5356(5)	7194(3)	2028(3)	35(1)
C(45)	719(4)	1540(2)	8158(2)	49(1)	P(5)	1705(1)	3638(1)	1188(1)	27(1)
C(46)	1026(4)	2156(2)	8439(2)	43(1)	P(6)	1339(1)	332(1)	1711(1)	28(1)
C(47)	2008(3)	2522(2)	8196(2)	35(1)	O(5)	3390(2)	2030(1)	414(1)	35(1)
C(48)	2615(3)	2280(2)	7673(2)	32(1)	O(6)	-242(2)	1754(1)	2610(1)	35(1)
C(49)	7249(3)	1688(3)	7592(2)	50(1)	N(5)	512(2)	2396(2)	1200(1)	26(1)
C(51)	5462(3)	1729(2)	8229(2)	38(1)	N(6)	2589(2)	1535(2)	1832(1)	28(1)
C(52)	5654(4)	2413(2)	8547(2)	45(1)	C(5)	428(3)	3081(2)	1481(2)	28(1)
C(964)	5309(3)	4332(2)	5512(2)	31(1)	C(6)	2761(3)	849(2)	1569(2)	32(1)
Li(1)	3229(5)	2163(3)	6207(3)	31(1)	C(97)	955(3)	4004(2)	499(1)	26(1)
Li(2)	4875(5)	1630(3)	6864(3)	31(1)	C(98)	1130(3)	3535(2)	-79(2)	31(1)
P(3)	6042(1)	8656(1)	1961(1)	30(1)	C(99)	487(4)	3792(2)	-645(2)	39(1)
P(4)	6371(1)	5307(1)	1404(1)	27(1)	C(100)	918(4)	4518(2)	-780(2)	43(1)
O(3)	7900(2)	6664(1)	531(1)	38(1)	C(101)	780(3)	4985(2)	-215(2)	37(1)
O(4)	4347(2)	7097(1)	2774(1)	36(1)	C(102)	1431(3)	4721(2)	353(2)	32(1)
N(3)	7195(3)	7434(2)	1967(1)	33(1)	C(103)	1783(3)	4371(2)	1751(2)	28(1)
N(4)	5091(3)	6481(2)	1337(1)	30(1)	C(104)	559(3)	4700(2)	1931(2)	34(1)
C(3)	7318(3)	8098(2)	1688(2)	35(1)	C(105)	785(4)	5338(2)	2342(2)	43(1)
C(4)	4946(3)	5791(2)	1563(2)	30(1)	C(106)	1496(4)	5179(2)	2927(2)	46(1)
C(53)	6002(3)	9340(2)	1396(2)	36(1)	C(107)	2682(4)	4832(2)	2777(2)	43(1)
C(54)	5232(3)	9120(2)	824(2)	39(1)	C(108)	2475(3)	4196(2)	2354(2)	35(1)
C(55)	5043(4)	9711(2)	397(2)	45(1)	C(109)	-282(3)	2203(2)	716(2)	27(1)
C(56)	6233(4)	10014(3)	207(2)	55(1)	C(110)	-1264(3)	2581(2)	483(2)	34(1)
C(57)	7049(4)	10238(3)	770(2)	53(1)	C(111)	-1955(3)	2335(2)	-26(2)	43(1)
C(58)	7228(3)	9647(2)	1198(2)	39(1)	C(112)	-1748(4)	1714(2)	-318(2)	46(1)
C(59)	6746(3)	9087(2)	2673(2)	33(1)	C(113)	-797(4)	1330(2)	-93(2)	40(1)
C(60)	6329(3)	9813(2)	2817(2)	36(1)	C(114)	-102(3)	1564(2)	410(2)	34(1)
C(61)	6908(4)	10108(2)	3414(2)	41(1)	C(115)	2882(3)	1940(2)	-212(2)	37(1)
C(62)	6624(4)	9669(2)	3961(2)	47(1)	C(116)	3184(4)	1272(2)	-520(2)	49(1)
C(63)	7058(4)	8964(2)	3833(2)	44(1)	C(117)	4694(4)	2175(3)	420(2)	50(1)
C(64)	6491(4)	8649(2)	3230(2)	36(1)	C(118)	5116(4)	2328(3)	1062(2)	60(1)
C(65)	7992(3)	7284(2)	2437(2)	32(1)	C(119)	1562(3)	-448(2)	1222(2)	28(1)
C(66)	8996(3)	7685(2)	2690(2)	39(1)	C(120)	1416(3)	-288(2)	531(2)	36(1)
C(67)	9721(3)	7462(2)	3171(2)	46(1)	C(121)	1544(4)	-917(2)	99(2)	40(1)
C(68)	9527(4)	6846(2)	3421(2)	47(1)	C(122)	633(4)	-1476(2)	266(2)	46(1)
C(69)	8564(3)	6432(2)	3192(2)	41(1)	C(123)	792(4)	-1648(2)	948(2)	44(1)
C(70)	7818(3)	6646(2)	2713(2)	37(1)	C(124)	663(3)	-1024(2)	1376(2)	36(1)
C(71)	9209(3)	6607(2)	502(2)	42(1)	C(125)	1635(3)	105(2)	2526(2)	29(1)
C(72)	9685(4)	6453(2)	1126(2)	51(1)	C(126)	447(3)	-97(2)	2865(2)	35(1)
C(73)	7333(4)	6713(2)	-67(2)	41(1)	C(127)	685(3)	-188(2)	3558(2)	44(1)
C(74)	7575(4)	7386(3)	-341(2)	56(1)	C(128)	1700(4)	-702(3)	3648(2)	54(1)
C(75)	6051(3)	4988(2)	593(1)	26(1)	C(129)	2871(3)	-513(3)	3314(2)	45(1)
C(76)	7238(3)	4803(2)	245(2)	33(1)	C(130)	2638(3)	-422(2)	2623(2)	34(1)
C(77)	6961(3)	4649(2)	-446(2)	38(1)	C(131)	3296(3)	1760(2)	2330(2)	27(1)
C(78)	5981(3)	4092(2)	-538(2)	41(1)	C(132)	3142(3)	2432(2)	2562(2)	36(1)
C(79)	4800(3)	4273(2)	-195(2)	37(1)	C(133)	3785(4)	2716(2)	3070(2)	40(1)
C(80)	5066(3)	4427(2)	504(2)	32(1)	C(134)	4656(4)	2363(2)	3367(2)	46(1)
C(81)	6188(3)	4562(2)	1907(2)	29(1)	C(135)	4853(4)	1707(2)	3149(2)	52(1)
C(82)	7081(3)	4004(2)	1730(2)	30(1)	C(136)	4200(3)	1407(2)	2650(2)	41(1)
C(83)	7027(4)	3421(2)	2177(2)	39(1)	C(137)	327(4)	1864(2)	3207(2)	42(1)
C(84)	7251(4)	3673(2)	2851(2)	41(1)	C(138)	199(5)	2566(3)	3475(2)	62(1)
C(85)	6361(4)	4227(2)	3040(2)	40(1)	C(139)	-1555(3)	1704(2)	2640(2)	40(1)
C(86)	6430(3)	4810(2)	2586(2)	36(1)	C(140)	-2061(4)	1489(2)	2017(2)	45(1)
C(87)	4461(3)	6638(2)	810(2)	29(1)	Li(5)	2334(5)	2205(3)	1142(3)	33(1)
C(88)	3714(4)	6199(2)	422(2)	48(1)	Li(6)	708(5)	1697(3)	1849(3)	31(1)
C(89)	3180(4)	6431(3)	-119(2)	63(1)	P(7)	8747(1)	5174(1)	6252(1)	28(1)
C(90)	3306(4)	7095(3)	-286(2)	57(1)	P(8)	9217(1)	8612(1)	6984(1)	30(1)
C(91)	4013(4)	7538(2)	90(2)	43(1)	O(7)	7202(2)	6689(1)	5501(1)	36(1)

ANNEXE

O(8)	10752(2)	7092(1)	7780(1)	36(1)
N(7)	10025(2)	6402(2)	6357(1)	30(1)
N(8)	7989(3)	7366(2)	6933(1)	32(1)
C(7)	10056(3)	5715(2)	6590(2)	31(1)
C(8)	7908(3)	8049(2)	6688(2)	32(1)
C(141)	9475(3)	4796(2)	5536(2)	29(1)
C(142)	9305(3)	5275(2)	5006(2)	32(1)
C(143)	9915(4)	5030(2)	4405(2)	38(1)
C(144)	9458(4)	4318(2)	4215(2)	44(1)
C(145)	9609(3)	3836(2)	4735(2)	38(1)
C(146)	8981(3)	4082(2)	5334(2)	32(1)
C(147)	8629(3)	4450(2)	6773(2)	29(1)
C(148)	9817(3)	4101(2)	6941(2)	38(1)
C(149)	9536(4)	3474(2)	7322(2)	48(1)
C(150)	8813(4)	3672(2)	7902(2)	51(1)
C(151)	7646(4)	4029(2)	7754(2)	45(1)
C(152)	7913(3)	4648(2)	7369(2)	37(1)
C(153)	10809(3)	6575(2)	5891(2)	28(1)
C(154)	10682(3)	7224(2)	5648(2)	36(1)
C(155)	11400(4)	7446(2)	5154(2)	44(1)
C(156)	12278(4)	7038(2)	4890(2)	46(1)
C(157)	12442(3)	6407(2)	5129(2)	44(1)
C(158)	11744(3)	6178(2)	5625(2)	34(1)
C(159)	7735(4)	6798(2)	4907(2)	40(1)
C(160)	7417(4)	7473(2)	4656(2)	48(1)
C(161)	5918(3)	6490(2)	5477(2)	39(1)
C(162)	5477(4)	6361(2)	6116(2)	44(1)
C(163)	9309(3)	9300(2)	6407(2)	33(1)
C(164)	8127(3)	9604(2)	6204(2)	39(1)
C(165)	8356(4)	10181(2)	5769(2)	50(1)
C(166)	9139(4)	9958(3)	5215(2)	48(1)
C(167)	10332(4)	9648(2)	5418(2)	44(1)
C(168)	10072(3)	9065(2)	5850(2)	39(1)
C(169)	8527(3)	9035(2)	7690(2)	31(1)
C(170)	8992(4)	9761(2)	7843(2)	38(1)
C(171)	8444(4)	10050(2)	8449(2)	38(1)
C(172)	8753(4)	9607(2)	8989(2)	44(1)
C(173)	8276(4)	8892(2)	8864(2)	42(1)
C(174)	8771(3)	8590(2)	8243(2)	35(1)
C(175)	7177(3)	7188(2)	7393(2)	31(1)
C(176)	6257(3)	7586(2)	7679(2)	35(1)
C(177)	5505(4)	7323(2)	8143(2)	45(1)
C(178)	5632(4)	6680(2)	8343(2)	45(1)
C(179)	6535(4)	6282(2)	8078(2)	44(1)
C(180)	7279(3)	6525(2)	7620(2)	37(1)
C(181)	12047(3)	7247(2)	7821(2)	42(1)
C(182)	12523(4)	7421(2)	7190(2)	45(1)
C(183)	10192(4)	6971(2)	8370(2)	42(1)
C(184)	10388(5)	6262(3)	8579(2)	55(1)
Li(7)	8176(5)	6639(4)	6259(3)	36(1)
Li(8)	9794(5)	7142(3)	7022(3)	31(1)

U(eq) is defined as 1/3 the trace of the Uij tensor.

P(1)-C(15)	1.852(3)	P(1)-C(1)	1.861(3)
P(1)-C(9)	1.867(4)	P(1)-Li(1)	2.782(6)
P(2)-C(31)	1.853(4)	P(2)-C(37)	1.863(3)
P(2)-C(2)	1.870(4)	P(2)-Li(2)	2.820(6)
O(1)-C(29)	1.406(5)	O(1)-C(27)	1.452(5)
O(1)-Li(1)	1.952(6)	O(2)-C(49)	1.422(4)
O(2)-C(51)	1.440(4)	O(2)-Li(2)	1.967(6)
N(1)-C(21)	1.379(4)	N(1)-C(1)	1.459(4)
N(1)-Li(2)	2.015(7)	N(1)-Li(1)	2.075(6)
N(2)-C(43)	1.370(4)	N(2)-C(2)	1.468(4)
N(2)-Li(1)	2.034(7)	N(2)-Li(2)	2.046(6)
C(1)-H(1A)	0.9900	C(1)-H(1B)	0.9900
C(2)-H(2A)	0.9900	C(2)-H(2B)	0.9900
C(9)-C(14)	1.530(5)	C(9)-C(10)	1.540(4)
C(9)-H(9)	1.0000	C(10)-C(11)	1.525(5)
C(10)-H(10M)	0.9900	C(10)-H(10N)	0.9900
C(11)-C(12)	1.512(6)	C(11)-H(11A)	0.9900
C(11)-H(11B)	0.9900	C(12)-C(13)	1.522(5)
C(12)-H(12I)	0.9900	C(12)-H(12J)	0.9900
C(13)-C(14)	1.534(5)	C(13)-H(13A)	0.9900
C(13)-H(13B)	0.9900	C(14)-H(14A)	0.9900
C(14)-H(14B)	0.9900	C(15)-C(96A)	1.535(5)
C(15)-C(16)	1.542(4)	C(15)-H(15)	1.0000
C(16)-C(17)	1.520(5)	C(16)-H(16A)	0.9900
C(16)-H(16B)	0.9900	C(17)-C(18)	1.527(6)
C(17)-H(17A)	0.9900	C(17)-H(17B)	0.9900
C(18)-C(19)	1.537(5)	C(18)-H(18A)	0.9900
C(18)-H(18B)	0.9900	C(19)-C(96A)	1.534(5)
C(19)-H(19A)	0.9900	C(19)-H(19B)	0.9900
C(20)-C(49)	1.449(6)	C(20)-H(20A)	0.9800
C(20)-H(20B)	0.9800	C(20)-H(20C)	0.9800
C(21)-C(22)	1.404(5)	C(21)-C(26)	1.415(5)
C(22)-C(23)	1.387(6)	C(22)-H(22)	0.9500
C(23)-C(24)	1.378(6)	C(23)-H(23)	0.9500
C(24)-C(25)	1.369(6)	C(24)-H(24)	0.9500
C(25)-C(26)	1.383(5)	C(25)-H(25)	0.9500
C(26)-H(26)	0.9500	C(27)-C(28)	1.506(6)
C(27)-H(27A)	0.9900	C(27)-H(27B)	0.9900
C(28)-H(28A)	0.9800	C(28)-H(28B)	0.9800
C(28)-H(28C)	0.9800	C(29)-C(30)	1.474(6)
C(29)-H(29A)	0.9900	C(29)-H(29B)	0.9900
C(30)-H(30A)	0.9800	C(30)-H(30B)	0.9800
C(30)-H(30C)	0.9800	C(31)-C(36)	1.536(5)
C(31)-C(32)	1.546(5)	C(31)-H(31)	1.0000
C(32)-C(33)	1.524(5)	C(32)-H(32A)	0.9900
C(32)-H(32B)	0.9900	C(33)-C(34)	1.502(6)
C(33)-H(33A)	0.9900	C(33)-H(33B)	0.9900
C(34)-C(35)	1.539(6)	C(34)-H(34A)	0.9900
C(34)-H(34B)	0.9900	C(35)-C(36)	1.525(5)
C(35)-H(35A)	0.9900	C(35)-H(35B)	0.9900
C(36)-H(36A)	0.9900	C(36)-H(36B)	0.9900
C(37)-C(42)	1.531(5)	C(37)-C(38)	1.539(5)
C(37)-H(37)	1.0000	C(38)-C(39)	1.528(5)
C(38)-H(38A)	0.9900	C(38)-H(38B)	0.9900
C(39)-C(40)	1.536(5)	C(39)-H(39A)	0.9900
C(39)-H(39B)	0.9900	C(40)-C(41)	1.509(6)
C(40)-H(40A)	0.9900	C(40)-H(40B)	0.9900
C(41)-C(42)	1.527(5)	C(41)-H(41A)	0.9900
C(41)-H(41B)	0.9900	C(42)-H(42A)	0.9900
C(42)-H(42B)	0.9900	C(43)-C(44)	1.410(5)
C(43)-C(48)	1.410(5)	C(44)-C(45)	1.393(5)
C(44)-H(44)	0.9500	C(45)-C(46)	1.369(6)
C(45)-H(45)	0.9500	C(46)-C(47)	1.390(5)
C(46)-H(46)	0.9500	C(47)-C(48)	1.382(5)

Table 3. Bond lengths (A) and angles (deg) for ep514

ANNEXE

C(47)-H(47)	0.9500	C(48)-H(48)	0.9500	C(86)-H(86A)	0.9900	C(86)-H(86B)	0.9900
C(49)-H(49A)	0.9900	C(49)-H(49B)	0.9900	C(87)-C(92)	1.417(5)	C(87)-C(88)	1.418(5)
C(51)-C(52)	1.498(6)	C(51)-H(51A)	0.9900	C(88)-C(89)	1.399(6)	C(88)-H(88)	0.9500
C(51)-H(51B)	0.9900	C(52)-H(52A)	0.9800	C(89)-C(90)	1.376(7)	C(89)-H(89)	0.9500
C(52)-H(52B)	0.9800	C(52)-H(52C)	0.9800	C(90)-C(91)	1.381(6)	C(90)-H(90)	0.9500
C(964)-H(96A)	0.9900	C(964)-H(96B)	0.9900	C(91)-C(92)	1.375(5)	C(91)-H(91)	0.9500
Li(1)-Li(2)	2.550(7)	P(3)-C(53)	1.855(4)	C(92)-H(92)	0.9500	C(93)-C(94)	1.513(6)
P(3)-C(59)	1.872(4)	P(3)-C(3)	1.875(4)	C(93)-H(93A)	0.9900	C(93)-H(93B)	0.9900
P(3)-Li(4)	2.973(7)	P(4)-C(75)	1.858(3)	C(94)-H(94A)	0.9800	C(94)-H(94B)	0.9800
P(4)-C(4)	1.866(4)	P(4)-C(81)	1.868(4)	C(94)-H(94C)	0.9800	C(95)-C(96)	1.497(6)
P(4)-Li(3)	2.799(6)	O(3)-C(71)	1.431(5)	C(95)-H(95A)	0.9900	C(95)-H(95B)	0.9900
O(3)-C(73)	1.432(4)	O(3)-Li(3)	1.949(6)	C(96)-H(96C)	0.9800	C(96)-H(96D)	0.9800
O(4)-C(93)	1.435(4)	O(4)-C(95)	1.441(4)	C(96)-H(96E)	0.9800	Li(3)-Li(4)	2.549(8)
O(4)-Li(4)	1.961(6)	N(3)-C(65)	1.376(5)	P(5)-C(103)	1.849(4)	P(5)-C(97)	1.869(3)
N(3)-C(3)	1.467(5)	N(3)-Li(3)	2.023(7)	P(5)-C(5)	1.877(3)	P(5)-Li(5)	2.924(7)
N(3)-Li(4)	2.050(6)	N(4)-C(87)	1.371(4)	P(6)-C(119)	1.851(4)	P(6)-C(125)	1.856(3)
N(4)-C(4)	1.470(5)	N(4)-Li(4)	2.020(7)	P(6)-C(6)	1.865(3)	P(6)-Li(6)	2.802(6)
N(4)-Li(3)	2.072(6)	C(3)-H(3A)	0.9900	O(5)-C(117)	1.438(4)	O(5)-C(115)	1.455(4)
C(3)-H(3B)	0.9900	C(4)-H(4A)	0.9900	O(5)-Li(5)	1.972(6)	O(6)-C(137)	1.430(4)
C(4)-H(4B)	0.9900	C(53)-C(58)	1.521(5)	O(6)-C(139)	1.430(4)	O(6)-Li(6)	1.942(6)
C(53)-C(54)	1.527(5)	C(53)-H(53)	1.0000	N(5)-C(109)	1.383(4)	N(5)-C(5)	1.464(4)
C(54)-C(55)	1.532(6)	C(54)-H(54A)	0.9900	N(5)-Li(6)	2.016(7)	N(5)-Li(5)	2.028(6)
C(54)-H(54B)	0.9900	C(55)-C(56)	1.479(6)	N(6)-C(131)	1.370(4)	N(6)-C(6)	1.462(5)
C(55)-H(55A)	0.9900	C(55)-H(55B)	0.9900	N(6)-Li(5)	2.050(7)	N(6)-Li(6)	2.077(6)
C(56)-C(57)	1.543(6)	C(56)-H(56A)	0.9900	C(5)-H(5A)	0.9900	C(5)-H(5B)	0.9900
C(56)-H(56B)	0.9900	C(57)-C(58)	1.531(6)	C(6)-H(6A)	0.9900	C(6)-H(6B)	0.9900
C(57)-H(57A)	0.9900	C(57)-H(57B)	0.9900	C(97)-C(98)	1.534(5)	C(97)-C(102)	1.540(5)
C(58)-H(58A)	0.9900	C(58)-H(58B)	0.9900	C(97)-H(97)	1.0000	C(98)-C(99)	1.513(5)
C(59)-C(64)	1.530(5)	C(59)-C(60)	1.533(5)	C(98)-H(98A)	0.9900	C(98)-H(98B)	0.9900
C(59)-H(59)	1.0000	C(60)-C(61)	1.516(5)	C(99)-C(100)	1.536(6)	C(99)-H(99A)	0.9900
C(60)-H(60A)	0.9900	C(60)-H(60B)	0.9900	C(99)-H(99B)	0.9900	C(100)-C(101)	1.505(6)
C(61)-C(62)	1.518(6)	C(61)-H(61A)	0.9900	C(100)-H(100)	0.9900	C(100)-H(10P)	0.9900
C(61)-H(61B)	0.9900	C(62)-C(63)	1.495(6)	C(101)-C(102)	1.526(5)	C(101)-H(10E)	0.9900
C(62)-H(62A)	0.9900	C(62)-H(62B)	0.9900	C(101)-H(10F)	0.9900	C(102)-H(10I)	0.9900
C(63)-C(64)	1.536(5)	C(63)-H(63A)	0.9900	C(102)-H(10J)	0.9900	C(103)-C(104)	1.539(5)
C(63)-H(63B)	0.9900	C(64)-H(64A)	0.9900	C(103)-C(108)	1.552(5)	C(103)-H(103)	1.0000
C(64)-H(64B)	0.9900	C(65)-C(70)	1.422(5)	C(104)-C(105)	1.524(5)	C(104)-H(10C)	0.9900
C(65)-C(66)	1.425(5)	C(66)-C(67)	1.390(6)	C(104)-H(10D)	0.9900	C(105)-C(106)	1.523(6)
C(66)-H(66)	0.9500	C(67)-C(68)	1.363(6)	C(105)-H(10K)	0.9900	C(105)-H(10L)	0.9900
C(67)-H(67)	0.9500	C(68)-C(69)	1.388(6)	C(106)-C(107)	1.505(6)	C(106)-H(10Q)	0.9900
C(68)-H(68)	0.9500	C(69)-C(70)	1.396(5)	C(106)-H(10R)	0.9900	C(107)-C(108)	1.531(5)
C(69)-H(69)	0.9500	C(70)-H(70)	0.9500	C(107)-H(10G)	0.9900	C(107)-H(10H)	0.9900
C(71)-C(72)	1.482(6)	C(71)-H(71A)	0.9900	C(108)-H(10A)	0.9900	C(108)-H(10B)	0.9900
C(71)-H(71B)	0.9900	C(72)-H(72A)	0.9800	C(109)-C(114)	1.418(5)	C(109)-C(110)	1.420(5)
C(72)-H(72B)	0.9800	C(72)-H(72C)	0.9800	C(110)-C(111)	1.389(5)	C(110)-H(110)	0.9500
C(73)-C(74)	1.494(6)	C(73)-H(73A)	0.9900	C(111)-C(112)	1.378(6)	C(111)-H(111)	0.9500
C(73)-H(73B)	0.9900	C(74)-H(74A)	0.9800	C(112)-C(113)	1.393(6)	C(112)-H(112)	0.9500
C(74)-H(74B)	0.9800	C(74)-H(74C)	0.9800	C(113)-C(114)	1.373(5)	C(113)-H(113)	0.9500
C(75)-C(80)	1.527(4)	C(75)-C(76)	1.540(4)	C(114)-H(114)	0.9500	C(115)-C(116)	1.497(6)
C(75)-H(75)	1.0000	C(76)-C(77)	1.531(5)	C(115)-H(11E)	0.9900	C(115)-H(11F)	0.9900
C(76)-H(76A)	0.9900	C(76)-H(76B)	0.9900	C(116)-H(11G)	0.9800	C(116)-H(11H)	0.9800
C(77)-C(78)	1.518(5)	C(77)-H(77A)	0.9900	C(116)-H(11I)	0.9800	C(117)-C(118)	1.471(6)
C(77)-H(77B)	0.9900	C(78)-C(79)	1.527(5)	C(117)-H(11C)	0.9900	C(117)-H(11D)	0.9900
C(78)-H(78A)	0.9900	C(78)-H(78B)	0.9900	C(118)-H(11J)	0.9800	C(118)-H(11K)	0.9800
C(79)-C(80)	1.547(5)	C(79)-H(79A)	0.9900	C(118)-H(11L)	0.9800	C(119)-C(124)	1.528(5)
C(79)-H(79B)	0.9900	C(80)-H(80A)	0.9900	C(119)-C(120)	1.541(5)	C(119)-H(119)	1.0000
C(80)-H(80B)	0.9900	C(81)-C(82)	1.524(5)	C(120)-C(121)	1.531(6)	C(120)-H(12A)	0.9900
C(81)-C(86)	1.541(5)	C(81)-H(81)	1.0000	C(120)-H(12B)	0.9900	C(121)-C(122)	1.519(6)
C(82)-C(83)	1.530(5)	C(82)-H(82A)	0.9900	C(121)-H(12S)	0.9900	C(121)-H(12T)	0.9900
C(82)-H(82B)	0.9900	C(83)-C(84)	1.529(5)	C(122)-C(123)	1.530(5)	C(122)-H(12E)	0.9900
C(83)-H(83A)	0.9900	C(83)-H(83B)	0.9900	C(122)-H(12F)	0.9900	C(123)-C(124)	1.518(5)
C(84)-C(85)	1.523(6)	C(84)-H(84A)	0.9900	C(123)-H(12G)	0.9900	C(123)-H(12H)	0.9900
C(84)-H(84B)	0.9900	C(85)-C(86)	1.541(5)	C(124)-H(12C)	0.9900	C(124)-H(12D)	0.9900
C(85)-H(85A)	0.9900	C(85)-H(85B)	0.9900	C(125)-C(126)	1.538(4)	C(125)-C(130)	1.544(5)

ANNEXE

C(125)-H(125)	1.0000	C(126)-C(127)	1.531(5)	C(165)-C(166)	1.524(6)	C(165)-H(16Q)	0.9900
C(126)-H(12M)	0.9900	C(126)-H(12N)	0.9900	C(165)-H(16R)	0.9900	C(166)-C(167)	1.517(6)
C(127)-C(128)	1.535(6)	C(127)-H(12Q)	0.9900	C(166)-H(16S)	0.9900	C(166)-H(16T)	0.9900
C(127)-H(12R)	0.9900	C(128)-C(129)	1.511(5)	C(167)-C(168)	1.530(6)	C(167)-H(16E)	0.9900
C(128)-H(12O)	0.9900	C(128)-H(12P)	0.9900	C(167)-H(16F)	0.9900	C(168)-H(16J)	0.9900
C(129)-C(130)	1.526(5)	C(129)-H(12K)	0.9900	C(168)-H(16K)	0.9900	C(169)-C(170)	1.531(5)
C(129)-H(12L)	0.9900	C(130)-H(13G)	0.9900	C(169)-C(174)	1.534(5)	C(169)-H(169)	1.0000
C(130)-H(13H)	0.9900	C(131)-C(136)	1.412(5)	C(170)-C(171)	1.531(5)	C(170)-H(17K)	0.9900
C(131)-C(132)	1.412(5)	C(132)-C(133)	1.385(5)	C(170)-H(17L)	0.9900	C(171)-C(172)	1.524(6)
C(132)-H(132)	0.9500	C(133)-C(134)	1.362(6)	C(171)-H(17C)	0.9900	C(171)-H(17D)	0.9900
C(133)-H(133)	0.9500	C(134)-C(135)	1.380(6)	C(172)-C(173)	1.505(6)	C(172)-H(17I)	0.9900
C(134)-H(134)	0.9500	C(135)-C(136)	1.388(5)	C(172)-H(17J)	0.9900	C(173)-C(174)	1.544(5)
C(135)-H(135)	0.9500	C(136)-H(136)	0.9500	C(173)-H(17E)	0.9900	C(173)-H(17F)	0.9900
C(137)-C(138)	1.489(6)	C(137)-H(13C)	0.9900	C(174)-H(17G)	0.9900	C(174)-H(17H)	0.9900
C(137)-H(13D)	0.9900	C(138)-H(13I)	0.9800	C(175)-C(176)	1.414(5)	C(175)-C(180)	1.422(5)
C(138)-H(13J)	0.9800	C(138)-H(13K)	0.9800	C(176)-C(177)	1.403(6)	C(176)-H(176)	0.9500
C(139)-C(140)	1.488(5)	C(139)-H(13E)	0.9900	C(177)-C(178)	1.367(6)	C(177)-H(177)	0.9500
C(139)-H(13F)	0.9900	C(140)-H(14O)	0.9800	C(178)-C(179)	1.383(6)	C(178)-H(178)	0.9500
C(140)-H(14P)	0.9800	C(140)-H(14Q)	0.9800	C(179)-C(180)	1.372(5)	C(179)-H(179)	0.9500
Li(5)-Li(6)	2.550(8)	P(7)-C(147)	1.854(4)	C(180)-H(180)	0.9500	C(181)-C(182)	1.505(6)
P(7)-C(141)	1.871(3)	P(7)-C(7)	1.883(3)	C(181)-H(18H)	0.9900	C(181)-H(18I)	0.9900
P(7)-Li(7)	2.973(7)	P(8)-C(169)	1.872(4)	C(182)-H(18E)	0.9800	C(182)-H(18F)	0.9800
P(8)-C(8)	1.876(4)	P(8)-C(163)	1.878(4)	C(182)-H(18G)	0.9800	C(183)-C(184)	1.507(6)
P(8)-Li(8)	2.989(7)	O(7)-C(159)	1.428(4)	C(183)-H(18C)	0.9900	C(183)-H(18D)	0.9900
O(7)-C(161)	1.440(4)	O(7)-Li(7)	1.948(6)	C(184)-H(18J)	0.9800	C(184)-H(18K)	0.9800
O(8)-C(181)	1.434(4)	O(8)-C(183)	1.438(5)	C(184)-H(18L)	0.9800	Li(7)-Li(8)	2.555(7)
O(8)-Li(8)	1.938(6)	N(7)-C(153)	1.369(4)				
N(7)-C(7)	1.467(5)	N(7)-Li(8)	2.023(6)				
N(7)-Li(7)	2.086(7)	N(8)-C(175)	1.381(4)	C(15)-P(1)-C(1)	99.4(2)	C(15)-P(1)-C(9)	107.3(2)
N(8)-C(8)	1.473(5)	N(8)-Li(7)	2.011(7)	C(1)-P(1)-C(9)	103.6(2)	C(15)-P(1)-Li(1)	103.6(2)
N(8)-Li(8)	2.032(6)	C(7)-H(7A)	0.9900	C(1)-P(1)-Li(1)	73.1(2)	C(9)-P(1)-Li(1)	149.0(2)
C(7)-H(7B)	0.9900	C(8)-H(8A)	0.9900	C(31)-P(2)-C(37)	105.8(2)	C(31)-P(2)-C(2)	103.3(2)
C(8)-H(8B)	0.9900	C(141)-C(142)	1.526(5)	C(37)-P(2)-C(2)	100.2(2)	C(31)-P(2)-Li(2)	150.7(2)
C(141)-C(146)	1.541(5)	C(141)-H(141)	1.0000	C(37)-P(2)-Li(2)	103.5(2)	C(2)-P(2)-Li(2)	71.7(2)
C(142)-C(143)	1.521(5)	C(142)-H(14G)	0.9900	C(29)-O(1)-C(27)	113.0(3)	C(29)-O(1)-Li(1)	123.3(3)
C(142)-H(14H)	0.9900	C(143)-C(144)	1.518(6)	C(27)-O(1)-Li(1)	123.4(3)	C(49)-O(2)-C(51)	112.8(3)
C(143)-H(14C)	0.9900	C(143)-H(14D)	0.9900	C(49)-O(2)-Li(2)	124.5(3)	C(51)-O(2)-Li(2)	122.7(3)
C(144)-C(145)	1.509(6)	C(144)-H(14I)	0.9900	C(21)-N(1)-C(1)	118.6(3)	C(21)-N(1)-Li(2)	116.8(3)
C(144)-H(14J)	0.9900	C(145)-C(146)	1.529(5)	C(1)-N(1)-Li(2)	111.1(3)	C(21)-N(1)-Li(1)	119.1(3)
C(145)-H(14E)	0.9900	C(145)-H(14F)	0.9900	C(1)-N(1)-Li(1)	106.8(3)	Li(2)-N(1)-Li(1)	77.1(2)
C(146)-H(14K)	0.9900	C(146)-H(14L)	0.9900	C(43)-N(2)-C(2)	118.2(3)	C(43)-N(2)-Li(1)	116.8(3)
C(147)-C(148)	1.528(5)	C(147)-C(152)	1.544(5)	C(2)-N(2)-Li(1)	109.4(3)	C(43)-N(2)-Li(2)	120.5(3)
C(147)-H(147)	1.0000	C(148)-C(149)	1.538(6)	C(2)-N(2)-Li(2)	107.5(3)	Li(1)-N(2)-Li(2)	77.4(2)
C(148)-H(14M)	0.9900	C(148)-H(14N)	0.9900	N(1)-C(1)-P(1)	107.9(2)	N(1)-C(1)-H(1A)	110.1
C(149)-C(150)	1.522(6)	C(149)-H(14R)	0.9900	P(1)-C(1)-H(1A)	110.1	N(1)-C(1)-H(1B)	110.1
C(149)-H(14S)	0.9900	C(150)-C(151)	1.505(6)	P(1)-C(1)-H(1B)	110.1	H(1A)-C(1)-H(1B)	108.4
C(150)-H(15E)	0.9900	C(150)-H(15F)	0.9900	N(2)-C(2)-P(2)	107.4(2)	N(2)-C(2)-H(2A)	110.2
C(151)-C(152)	1.528(6)	C(151)-H(15G)	0.9900	P(2)-C(2)-H(2A)	110.2	N(2)-C(2)-H(2B)	110.2
C(151)-H(15H)	0.9900	C(152)-H(15A)	0.9900	P(2)-C(2)-H(2B)	110.2	H(2A)-C(2)-H(2B)	108.5
C(152)-H(15B)	0.9900	C(153)-C(158)	1.408(5)	C(14)-C(9)-C(10)	110.4(3)	C(14)-C(9)-P(1)	111.6(2)
C(153)-C(154)	1.413(5)	C(154)-C(155)	1.400(5)	C(10)-C(9)-P(1)	108.9(2)	C(14)-C(9)-H(9)	108.7
C(154)-H(154)	0.9500	C(155)-C(156)	1.374(6)	C(10)-C(9)-H(9)	108.7	P(1)-C(9)-H(9)	108.7
C(155)-H(155)	0.9500	C(156)-C(157)	1.381(6)	C(11)-C(10)-C(9)	111.7(3)	C(11)-C(10)-H(10M)	109.3
C(156)-H(156)	0.9500	C(157)-C(158)	1.398(5)	C(9)-C(10)-H(10M)	109.3	C(11)-C(10)-H(10N)	109.3
C(157)-H(157)	0.9500	C(158)-H(158)	0.9500	C(9)-C(10)-H(10N)	109.3	H(10M)-C(10)-H(10N)	107.9
C(159)-C(160)	1.507(6)	C(159)-H(15C)	0.9900	C(12)-C(11)-C(10)	111.5(3)	C(12)-C(11)-H(11A)	109.3
C(159)-H(15D)	0.9900	C(160)-H(16N)	0.9800	C(10)-C(11)-H(11A)	109.3	C(12)-C(11)-H(11B)	109.3
C(160)-H(16O)	0.9800	C(160)-H(16P)	0.9800	C(10)-C(11)-H(11B)	109.3	H(11A)-C(11)-H(11B)	108.0
C(161)-C(162)	1.488(5)	C(161)-H(16L)	0.9900	C(11)-C(12)-C(13)	110.6(3)	C(11)-C(12)-H(12I)	109.5
C(161)-H(16M)	0.9900	C(162)-H(16G)	0.9800	C(13)-C(12)-H(12I)	109.5	C(11)-C(12)-H(12J)	109.5
C(162)-H(16H)	0.9800	C(162)-H(16I)	0.9800	C(13)-C(12)-H(12J)	109.5	H(12I)-C(12)-H(12J)	108.1
C(163)-C(164)	1.502(5)	C(163)-C(168)	1.525(5)	C(12)-C(13)-C(14)	111.1(3)	C(12)-C(13)-H(13A)	109.4
C(163)-H(163)	1.0000	C(164)-C(165)	1.519(6)	C(14)-C(13)-H(13A)	109.4	C(12)-C(13)-H(13B)	109.4
C(164)-H(16C)	0.9900	C(164)-H(16D)	0.9900	C(14)-C(13)-H(13B)	109.4	H(13A)-C(13)-H(13B)	108.0

ANNEXE

C(9)-C(14)-C(13)	111.9(3)	C(9)-C(14)-H(14A)	109.2	C(37)-C(38)-H(38A)	109.4	C(39)-C(38)-H(38B)	109.4
C(13)-C(14)-H(14A)	109.2	C(9)-C(14)-H(14B)	109.2	C(37)-C(38)-H(38B)	109.4	H(38A)-C(38)-H(38B)	108.0
C(13)-C(14)-H(14B)	109.2	H(14A)-C(14)-H(14B)	107.9	C(38)-C(39)-C(40)	109.8(3)	C(38)-C(39)-H(39A)	109.7
C(964)-C(15)-C(16)	110.4(3)	C(964)-C(15)-P(1)	117.2(2)	C(40)-C(39)-H(39A)	109.7	C(38)-C(39)-H(39B)	109.7
C(16)-C(15)-P(1)	112.0(2)	C(964)-C(15)-H(15)	105.4	C(40)-C(39)-H(39B)	109.7	H(39A)-C(39)-H(39B)	108.2
C(16)-C(15)-H(15)	105.4	P(1)-C(15)-H(15)	105.4	C(41)-C(40)-C(39)	111.1(3)	C(41)-C(40)-H(40A)	109.4
C(17)-C(16)-C(15)	111.1(3)	C(17)-C(16)-H(16A)	109.4	C(39)-C(40)-H(40A)	109.4	C(41)-C(40)-H(40B)	109.4
C(15)-C(16)-H(16A)	109.4	C(17)-C(16)-H(16B)	109.4	C(39)-C(40)-H(40B)	109.4	H(40A)-C(40)-H(40B)	108.0
C(15)-C(16)-H(16B)	109.4	H(16A)-C(16)-H(16B)	108.0	C(40)-C(41)-C(42)	110.7(3)	C(40)-C(41)-H(41A)	109.5
C(16)-C(17)-C(18)	111.2(3)	C(16)-C(17)-H(17A)	109.4	C(42)-C(41)-H(41A)	109.5	C(40)-C(41)-H(41B)	109.5
C(18)-C(17)-H(17A)	109.4	C(16)-C(17)-H(17B)	109.4	C(42)-C(41)-H(41B)	109.5	H(41A)-C(41)-H(41B)	108.1
C(18)-C(17)-H(17B)	109.4	H(17A)-C(17)-H(17B)	108.0	C(41)-C(42)-C(37)	111.7(3)	C(41)-C(42)-H(42A)	109.3
C(17)-C(18)-C(19)	110.5(3)	C(17)-C(18)-H(18A)	109.6	C(37)-C(42)-H(42A)	109.3	C(41)-C(42)-H(42B)	109.3
C(19)-C(18)-H(18A)	109.6	C(17)-C(18)-H(18B)	109.6	C(37)-C(42)-H(42B)	109.3	H(42A)-C(42)-H(42B)	107.9
C(19)-C(18)-H(18B)	109.6	H(18A)-C(18)-H(18B)	108.1	N(2)-C(43)-C(44)	127.9(3)	N(2)-C(43)-C(48)	117.1(3)
C(964)-C(19)-C(18)	111.1(3)	C(964)-C(19)-H(19A)	109.4	C(44)-C(43)-C(48)	115.0(3)	C(45)-C(44)-C(43)	121.4(4)
C(18)-C(19)-H(19A)	109.4	C(964)-C(19)-H(19B)	109.4	C(45)-C(44)-H(44)	119.3	C(43)-C(44)-H(44)	119.3
C(18)-C(19)-H(19B)	109.4	H(19A)-C(19)-H(19B)	108.0	C(46)-C(45)-C(44)	122.3(4)	C(46)-C(45)-H(45)	118.9
C(49)-C(20)-H(20A)	109.5	C(49)-C(20)-H(20B)	109.5	C(44)-C(45)-H(45)	118.9	C(45)-C(46)-C(47)	117.7(3)
H(20A)-C(20)-H(20B)	109.5	C(49)-C(20)-H(20C)	109.5	C(45)-C(46)-H(46)	121.1	C(47)-C(46)-H(46)	121.1
H(20A)-C(20)-H(20C)	109.5	H(20B)-C(20)-H(20C)	109.5	C(48)-C(47)-C(46)	120.6(4)	C(48)-C(47)-H(47)	119.7
N(1)-C(21)-C(22)	127.9(3)	N(1)-C(21)-C(26)	117.4(3)	C(46)-C(47)-H(47)	119.7	C(47)-C(48)-C(43)	122.9(3)
C(22)-C(21)-C(26)	114.8(3)	C(23)-C(22)-C(21)	121.7(4)	C(47)-C(48)-H(48)	118.5	C(43)-C(48)-H(48)	118.5
C(23)-C(22)-H(22)	119.2	C(21)-C(22)-H(22)	119.2	O(2)-C(49)-C(20)	111.8(3)	O(2)-C(49)-H(49A)	109.3
C(24)-C(23)-C(22)	121.9(4)	C(24)-C(23)-H(23)	119.1	C(20)-C(49)-H(49A)	109.3	O(2)-C(49)-H(49B)	109.3
C(22)-C(23)-H(23)	119.1	C(25)-C(24)-C(23)	118.0(4)	C(20)-C(49)-H(49B)	109.3	H(49A)-C(49)-H(49B)	107.9
C(25)-C(24)-H(24)	121.0	C(23)-C(24)-H(24)	121.0	O(2)-C(51)-C(52)	112.6(3)	O(2)-C(51)-H(51A)	109.1
C(24)-C(25)-C(26)	120.9(4)	C(24)-C(25)-H(25)	119.5	C(52)-C(51)-H(51A)	109.1	O(2)-C(51)-H(51B)	109.1
C(26)-C(25)-H(25)	119.5	C(25)-C(26)-C(21)	122.7(3)	C(52)-C(51)-H(51B)	109.1	H(51A)-C(51)-H(51B)	107.8
C(25)-C(26)-H(26)	118.6	C(21)-C(26)-H(26)	118.6	C(51)-C(52)-H(52A)	109.5	C(51)-C(52)-H(52B)	109.5
O(1)-C(27)-C(28)	113.0(4)	O(1)-C(27)-H(27A)	109.0	H(52A)-C(52)-H(52B)	109.5	C(51)-C(52)-H(52C)	109.5
C(28)-C(27)-H(27A)	109.0	O(1)-C(27)-H(27B)	109.0	H(52A)-C(52)-H(52C)	109.5	H(52B)-C(52)-H(52C)	109.5
C(28)-C(27)-H(27B)	109.0	H(27A)-C(27)-H(27B)	107.8	C(19)-C(964)-C(15)	110.5(3)	C(19)-C(964)-H(96A)	109.5
C(27)-C(28)-H(28A)	109.5	C(27)-C(28)-H(28B)	109.5	C(15)-C(964)-H(96A)	109.5	C(19)-C(964)-H(96B)	109.5
H(28A)-C(28)-H(28B)	109.5	C(27)-C(28)-H(28C)	109.5	C(15)-C(964)-H(96B)	109.5	H(96A)-C(964)-H(96B)	108.1
H(28A)-C(28)-H(28C)	109.5	H(28B)-C(28)-H(28C)	109.5	O(1)-Li(1)-N(2)	119.2(3)	O(1)-Li(1)-N(1)	123.3(3)
O(1)-C(29)-C(30)	110.7(4)	O(1)-C(29)-H(29A)	109.5	N(2)-Li(1)-N(1)	101.9(3)	O(1)-Li(1)-Li(2)	144.9(3)
C(30)-C(29)-H(29A)	109.5	O(1)-C(29)-H(29B)	109.5	N(2)-Li(1)-Li(2)	51.5(2)	N(1)-Li(1)-Li(2)	50.4(2)
C(30)-C(29)-H(29B)	109.5	H(29A)-C(29)-H(29B)	108.1	O(1)-Li(1)-P(1)	108.1(3)	N(2)-Li(1)-P(1)	127.8(3)
C(29)-C(30)-H(30A)	109.5	C(29)-C(30)-H(30B)	109.5	N(1)-Li(1)-P(1)	65.5(2)	Li(2)-Li(1)-P(1)	99.1(2)
H(30A)-C(30)-H(30B)	109.5	C(29)-C(30)-H(30C)	109.5	O(2)-Li(2)-N(1)	117.4(3)	O(2)-Li(2)-N(2)	125.5(3)
H(30A)-C(30)-H(30C)	109.5	H(30B)-C(30)-H(30C)	109.5	N(1)-Li(2)-N(2)	103.6(3)	O(2)-Li(2)-Li(1)	148.0(3)
C(36)-C(31)-C(32)	108.9(3)	C(36)-C(31)-P(2)	111.7(2)	N(1)-Li(2)-Li(1)	52.5(2)	N(2)-Li(2)-Li(1)	51.1(2)
C(32)-C(31)-P(2)	109.1(2)	C(36)-C(31)-H(31)	109.0	O(2)-Li(2)-P(2)	106.5(3)	N(1)-Li(2)-P(2)	129.9(3)
C(32)-C(31)-H(31)	109.0	P(2)-C(31)-H(31)	109.0	N(2)-Li(2)-P(2)	65.2(2)	Li(1)-Li(2)-P(2)	99.4(2)
C(33)-C(32)-C(31)	112.3(3)	C(33)-C(32)-H(32A)	109.2	C(53)-P(3)-C(59)	103.5(2)	C(53)-P(3)-C(3)	104.9(2)
C(31)-C(32)-H(32A)	109.2	C(33)-C(32)-H(32B)	109.2	C(59)-P(3)-C(3)	101.5(2)	C(53)-P(3)-Li(4)	139.2(2)
C(31)-C(32)-H(32B)	109.2	H(32A)-C(32)-H(32B)	107.9	C(59)-P(3)-Li(4)	117.3(2)	C(3)-P(3)-Li(4)	68.2(2)
C(34)-C(33)-C(32)	111.4(3)	C(34)-C(33)-H(33A)	109.3	C(75)-P(4)-C(4)	100.2(2)	C(75)-P(4)-C(81)	106.5(2)
C(32)-C(33)-H(33A)	109.3	C(34)-C(33)-H(33B)	109.3	C(4)-P(4)-C(81)	103.2(2)	C(75)-P(4)-Li(3)	104.8(2)
C(32)-C(33)-H(33B)	109.3	H(33A)-C(33)-H(33B)	108.0	C(4)-P(4)-Li(3)	72.4(2)	C(81)-P(4)-Li(3)	148.7(2)
C(33)-C(34)-C(35)	111.5(3)	C(33)-C(34)-H(34A)	109.3	C(71)-O(3)-C(73)	113.3(3)	C(71)-O(3)-Li(3)	124.0(3)
C(35)-C(34)-H(34A)	109.3	C(33)-C(34)-H(34B)	109.3	C(73)-O(3)-Li(3)	122.7(3)	C(93)-O(4)-C(95)	113.0(3)
C(35)-C(34)-H(34B)	109.3	H(34A)-C(34)-H(34B)	108.0	C(93)-O(4)-Li(4)	122.5(3)	C(95)-O(4)-Li(4)	123.5(3)
C(36)-C(35)-C(34)	110.6(3)	C(36)-C(35)-H(35A)	109.5	C(65)-N(3)-C(3)	118.7(3)	C(65)-N(3)-Li(3)	114.2(3)
C(34)-C(35)-H(35A)	109.5	C(36)-C(35)-H(35B)	109.5	C(3)-N(3)-Li(3)	110.9(3)	C(65)-N(3)-Li(4)	120.5(3)
C(34)-C(35)-H(35B)	109.5	H(35A)-C(35)-H(35B)	108.1	C(3)-N(3)-Li(4)	107.9(3)	Li(3)-N(3)-Li(4)	77.5(3)
C(35)-C(36)-C(31)	113.0(3)	C(35)-C(36)-H(36A)	109.0	C(87)-N(4)-C(4)	118.4(3)	C(87)-N(4)-Li(4)	119.7(3)
C(31)-C(36)-H(36A)	109.0	C(35)-C(36)-H(36B)	109.0	C(4)-N(4)-Li(4)	113.1(3)	C(87)-N(4)-Li(3)	114.2(3)
C(31)-C(36)-H(36B)	109.0	H(36A)-C(36)-H(36B)	107.8	C(4)-N(4)-Li(3)	106.3(3)	Li(4)-N(4)-Li(3)	77.1(2)
C(42)-C(37)-C(38)	110.7(3)	C(42)-C(37)-P(2)	112.1(2)	N(3)-C(3)-P(3)	110.0(2)	N(3)-C(3)-H(3A)	109.7
C(38)-C(37)-P(2)	116.8(2)	C(42)-C(37)-H(37)	105.4	P(3)-C(3)-H(3A)	109.7	N(3)-C(3)-H(3B)	109.7
C(38)-C(37)-H(37)	105.4	P(2)-C(37)-H(37)	105.4	P(3)-C(3)-H(3B)	109.7	H(3A)-C(3)-H(3B)	108.2
C(39)-C(38)-C(37)	111.3(3)	C(39)-C(38)-H(38A)	109.4	N(4)-C(4)-P(4)	110.0(2)	N(4)-C(4)-H(4A)	109.7

ANNEXE

P(4)-C(4)-H(4A)	109.7	N(4)-C(4)-H(4B)	109.7	C(75)-C(76)-H(76B)	109.6	H(76A)-C(76)-H(76B)	108.1
P(4)-C(4)-H(4B)	109.7	H(4A)-C(4)-H(4B)	108.2	C(78)-C(77)-C(76)	111.6(3)	C(78)-C(77)-H(77A)	109.3
C(58)-C(53)-C(54)	110.0(3)	C(58)-C(53)-P(3)	117.4(3)	C(76)-C(77)-H(77A)	109.3	C(78)-C(77)-H(77B)	109.3
C(54)-C(53)-P(3)	111.1(3)	C(58)-C(53)-H(53)	105.8	C(76)-C(77)-H(77B)	109.3	H(77A)-C(77)-H(77B)	108.0
C(54)-C(53)-H(53)	105.8	P(3)-C(53)-H(53)	105.8	C(77)-C(78)-C(79)	111.3(3)	C(77)-C(78)-H(78A)	109.4
C(53)-C(54)-C(55)	111.5(3)	C(53)-C(54)-H(54A)	109.3	C(79)-C(78)-H(78A)	109.4	C(77)-C(78)-H(78B)	109.4
C(55)-C(54)-H(54A)	109.3	C(53)-C(54)-H(54B)	109.3	C(79)-C(78)-H(78B)	109.4	H(78A)-C(78)-H(78B)	108.0
C(55)-C(54)-H(54B)	109.3	H(54A)-C(54)-H(54B)	108.0	C(78)-C(79)-C(80)	110.5(3)	C(78)-C(79)-H(79A)	109.5
C(56)-C(55)-C(54)	111.2(3)	C(56)-C(55)-H(55A)	109.4	C(80)-C(79)-H(79A)	109.5	C(78)-C(79)-H(79B)	109.5
C(54)-C(55)-H(55A)	109.4	C(56)-C(55)-H(55B)	109.4	C(80)-C(79)-H(79B)	109.5	H(79A)-C(79)-H(79B)	108.1
C(54)-C(55)-H(55B)	109.4	H(55A)-C(55)-H(55B)	108.0	C(75)-C(80)-C(79)	110.9(3)	C(75)-C(80)-H(80A)	109.5
C(55)-C(56)-C(57)	112.2(3)	C(55)-C(56)-H(56A)	109.2	C(79)-C(80)-H(80A)	109.5	C(75)-C(80)-H(80B)	109.5
C(57)-C(56)-H(56A)	109.2	C(55)-C(56)-H(56B)	109.2	C(79)-C(80)-H(80B)	109.5	H(80A)-C(80)-H(80B)	108.0
C(57)-C(56)-H(56B)	109.2	H(56A)-C(56)-H(56B)	107.9	C(82)-C(81)-C(86)	109.3(3)	C(82)-C(81)-P(4)	112.0(2)
C(58)-C(57)-C(56)	110.7(4)	C(58)-C(57)-H(57A)	109.5	C(86)-C(81)-P(4)	108.0(2)	C(82)-C(81)-H(81)	109.2
C(56)-C(57)-H(57A)	109.5	C(58)-C(57)-H(57B)	109.5	C(86)-C(81)-H(81)	109.2	P(4)-C(81)-H(81)	109.2
C(56)-C(57)-H(57B)	109.5	H(57A)-C(57)-H(57B)	108.1	C(81)-C(82)-C(83)	112.5(3)	C(81)-C(82)-H(82A)	109.1
C(53)-C(58)-C(57)	111.5(3)	C(53)-C(58)-H(58A)	109.3	C(83)-C(82)-H(82A)	109.1	C(81)-C(82)-H(82B)	109.1
C(57)-C(58)-H(58A)	109.3	C(53)-C(58)-H(58B)	109.3	C(83)-C(82)-H(82B)	109.1	H(82A)-C(82)-H(82B)	107.8
C(57)-C(58)-H(58B)	109.3	H(58A)-C(58)-H(58B)	108.0	C(84)-C(83)-C(82)	111.8(3)	C(84)-C(83)-H(83A)	109.3
C(64)-C(59)-C(60)	109.9(3)	C(64)-C(59)-P(3)	108.7(2)	C(82)-C(83)-H(83A)	109.3	C(84)-C(83)-H(83B)	109.3
C(60)-C(59)-P(3)	115.3(3)	C(64)-C(59)-H(59)	107.5	C(82)-C(83)-H(83B)	109.3	H(83A)-C(83)-H(83B)	107.9
C(60)-C(59)-H(59)	107.5	P(3)-C(59)-H(59)	107.5	C(85)-C(84)-C(83)	111.0(3)	C(85)-C(84)-H(84A)	109.4
C(61)-C(60)-C(59)	111.4(3)	C(61)-C(60)-H(60A)	109.3	C(83)-C(84)-H(84A)	109.4	C(85)-C(84)-H(84B)	109.4
C(59)-C(60)-H(60A)	109.3	C(61)-C(60)-H(60B)	109.3	C(83)-C(84)-H(84B)	109.4	H(84A)-C(84)-H(84B)	108.0
C(59)-C(60)-H(60B)	109.3	H(60A)-C(60)-H(60B)	108.0	C(84)-C(85)-C(86)	110.8(3)	C(84)-C(85)-H(85A)	109.5
C(60)-C(61)-C(62)	111.6(3)	C(60)-C(61)-H(61A)	109.3	C(86)-C(85)-H(85A)	109.5	C(84)-C(85)-H(85B)	109.5
C(62)-C(61)-H(61A)	109.3	C(60)-C(61)-H(61B)	109.3	C(86)-C(85)-H(85B)	109.5	H(85A)-C(85)-H(85B)	108.1
C(62)-C(61)-H(61B)	109.3	H(61A)-C(61)-H(61B)	108.0	C(85)-C(86)-C(81)	112.4(3)	C(85)-C(86)-H(86A)	109.1
C(63)-C(62)-C(61)	110.4(3)	C(63)-C(62)-H(62A)	109.6	C(81)-C(86)-H(86A)	109.1	C(85)-C(86)-H(86B)	109.1
C(61)-C(62)-H(62A)	109.6	C(63)-C(62)-H(62B)	109.6	C(81)-C(86)-H(86B)	109.1	H(86A)-C(86)-H(86B)	107.9
C(61)-C(62)-H(62B)	109.6	H(62A)-C(62)-H(62B)	108.1	N(4)-C(87)-C(92)	117.6(3)	N(4)-C(87)-C(88)	127.6(3)
C(62)-C(63)-C(64)	111.4(3)	C(62)-C(63)-H(63A)	109.3	C(92)-C(87)-C(88)	114.8(3)	C(89)-C(88)-C(87)	120.6(4)
C(64)-C(63)-H(63A)	109.3	C(62)-C(63)-H(63B)	109.3	C(89)-C(88)-H(88)	119.7	C(87)-C(88)-H(88)	119.7
C(64)-C(63)-H(63B)	109.3	H(63A)-C(63)-H(63B)	108.0	C(90)-C(89)-C(88)	122.2(4)	C(90)-C(89)-H(89)	118.9
C(59)-C(64)-C(63)	111.9(3)	C(59)-C(64)-H(64A)	109.2	C(88)-C(89)-H(89)	118.9	C(89)-C(90)-C(91)	118.4(4)
C(63)-C(64)-H(64A)	109.2	C(59)-C(64)-H(64B)	109.2	C(89)-C(90)-H(90)	120.8	C(91)-C(90)-H(90)	120.8
C(63)-C(64)-H(64B)	109.2	H(64A)-C(64)-H(64B)	107.9	C(92)-C(91)-C(90)	120.2(4)	C(92)-C(91)-H(91)	119.9
N(3)-C(65)-C(70)	117.2(3)	N(3)-C(65)-C(66)	128.4(4)	C(90)-C(91)-H(91)	119.9	C(91)-C(92)-C(87)	123.7(4)
C(70)-C(65)-C(66)	114.4(3)	C(67)-C(66)-C(65)	121.7(4)	C(91)-C(92)-H(92)	118.2	C(87)-C(92)-H(92)	118.2
C(67)-C(66)-H(66)	119.2	C(65)-C(66)-H(66)	119.2	O(4)-C(93)-C(94)	109.4(3)	O(4)-C(93)-H(93A)	109.8
C(68)-C(67)-C(66)	122.2(4)	C(68)-C(67)-H(67)	118.9	C(94)-C(93)-H(93A)	109.8	O(4)-C(93)-H(93B)	109.8
C(66)-C(67)-H(67)	118.9	C(67)-C(68)-C(69)	118.8(4)	C(94)-C(93)-H(93B)	109.8	H(93A)-C(93)-H(93B)	108.2
C(67)-C(68)-H(68)	120.6	C(69)-C(68)-H(68)	120.6	C(93)-C(94)-H(94A)	109.5	C(93)-C(94)-H(94B)	109.5
C(68)-C(69)-C(70)	120.1(4)	C(68)-C(69)-H(69)	119.9	H(94A)-C(94)-H(94B)	109.5	C(93)-C(94)-H(94C)	109.5
C(70)-C(69)-H(69)	119.9	C(69)-C(70)-C(65)	122.9(3)	H(94A)-C(94)-H(94C)	109.5	H(94B)-C(94)-H(94C)	109.5
C(69)-C(70)-H(70)	118.6	C(65)-C(70)-H(70)	118.6	O(4)-C(95)-C(96)	112.8(3)	O(4)-C(95)-H(95A)	109.0
O(3)-C(71)-C(72)	109.1(3)	O(3)-C(71)-H(71A)	109.9	C(96)-C(95)-H(95A)	109.0	O(4)-C(95)-H(95B)	109.0
C(72)-C(71)-H(71A)	109.9	O(3)-C(71)-H(71B)	109.9	C(96)-C(95)-H(95B)	109.0	H(95A)-C(95)-H(95B)	107.8
C(72)-C(71)-H(71B)	109.9	H(71A)-C(71)-H(71B)	108.3	C(95)-C(96)-H(96C)	109.5	C(95)-C(96)-H(96D)	109.5
C(71)-C(72)-H(72A)	109.5	C(71)-C(72)-H(72B)	109.5	H(96C)-C(96)-H(96D)	109.5	C(95)-C(96)-H(96E)	109.5
H(72A)-C(72)-H(72B)	109.5	C(71)-C(72)-H(72C)	109.5	H(96C)-C(96)-H(96E)	109.5	H(96D)-C(96)-H(96E)	109.5
H(72A)-C(72)-H(72C)	109.5	H(72B)-C(72)-H(72C)	109.5	O(3)-Li(3)-N(3)	122.6(3)	O(3)-Li(3)-N(4)	123.2(3)
O(3)-C(73)-C(74)	112.5(3)	O(3)-C(73)-H(73A)	109.1	N(3)-Li(3)-N(4)	102.2(3)	O(3)-Li(3)-Li(4)	152.1(4)
C(74)-C(73)-H(73A)	109.1	O(3)-C(73)-H(73B)	109.1	N(3)-Li(3)-Li(4)	51.7(2)	N(4)-Li(3)-Li(4)	50.5(2)
C(74)-C(73)-H(73B)	109.1	H(73A)-C(73)-H(73B)	107.8	O(3)-Li(3)-P(4)	100.9(2)	N(3)-Li(3)-P(4)	130.5(3)
C(73)-C(74)-H(74A)	109.5	C(73)-C(74)-H(74B)	109.5	N(4)-Li(3)-P(4)	66.6(2)	Li(4)-Li(3)-P(4)	99.5(2)
H(74A)-C(74)-H(74B)	109.5	C(73)-C(74)-H(74C)	109.5	O(4)-Li(4)-N(3)	116.5(3)	O(4)-Li(4)-N(3)	128.8(3)
H(74A)-C(74)-H(74C)	109.5	H(74B)-C(74)-H(74C)	109.5	N(4)-Li(4)-N(3)	103.1(3)	O(4)-Li(4)-Li(3)	147.6(4)
C(80)-C(75)-C(76)	111.1(3)	C(80)-C(75)-P(4)	116.9(2)	N(4)-Li(4)-Li(3)	52.4(2)	N(3)-Li(4)-Li(3)	50.8(2)
C(76)-C(75)-P(4)	112.0(2)	C(80)-C(75)-H(75)	105.2	O(4)-Li(4)-P(3)	107.1(3)	N(4)-Li(4)-P(3)	129.8(3)
C(76)-C(75)-H(75)	105.2	P(4)-C(75)-H(75)	105.2	N(3)-Li(4)-P(3)	63.2(2)	Li(3)-Li(4)-P(3)	99.8(2)
C(77)-C(76)-C(75)	110.4(3)	C(77)-C(76)-H(76A)	109.6	C(103)-P(5)-C(97)	102.3(2)	C(103)-P(5)-C(5)	104.4(2)
C(75)-C(76)-H(76A)	109.6	C(77)-C(76)-H(76B)	109.6	C(97)-P(5)-C(5)	101.3(1)	C(103)-P(5)-Li(5)	138.2(2)

ANNEXE

C(97)-P(5)-Li(5)	119.5(2)	C(5)-P(5)-Li(5)	67.7(2)	O(5)-C(115)-C(116)	113.0(3)	O(5)-C(115)-H(11E)	109.0
C(119)-P(6)-C(125)	106.4(2)	C(119)-P(6)-C(6)	103.2(2)	C(116)-C(115)-H(11E)	109.0	O(5)-C(115)-H(11F)	109.0
C(125)-P(6)-C(6)	99.6(2)	C(119)-P(6)-Li(6)	151.1(2)	C(116)-C(115)-H(11F)	109.0	H(11E)-C(115)-H(11F)	107.8
C(125)-P(6)-Li(6)	102.5(2)	C(6)-P(6)-Li(6)	72.9(2)	C(115)-C(116)-H(11G)	109.5	C(115)-C(116)-H(11H)	109.5
C(117)-O(5)-C(115)	113.0(3)	C(117)-O(5)-Li(5)	122.9(3)	H(11G)-C(116)-H(11H)	109.5	C(115)-C(116)-H(11I)	109.5
C(115)-O(5)-Li(5)	121.8(2)	C(137)-O(6)-C(139)	113.0(3)	H(11G)-C(116)-H(11I)	109.5	H(11H)-C(116)-H(11I)	109.5
C(137)-O(6)-Li(6)	122.1(3)	C(139)-O(6)-Li(6)	124.9(3)	O(5)-C(117)-C(118)	109.8(3)	O(5)-C(117)-H(11C)	109.7
C(109)-N(5)-C(5)	118.5(3)	C(109)-N(5)-Li(6)	114.8(3)	C(118)-C(117)-H(11C)	109.7	O(5)-C(117)-H(11D)	109.7
C(5)-N(5)-Li(6)	111.8(3)	C(109)-N(5)-Li(5)	120.7(3)	C(118)-C(117)-H(11D)	109.7	H(11C)-C(117)-H(11D)	108.2
C(5)-N(5)-Li(5)	106.1(3)	Li(6)-N(5)-Li(5)	78.2(2)	C(117)-C(118)-H(11J)	109.5	C(117)-C(118)-H(11K)	109.5
C(131)-N(6)-C(6)	118.9(3)	C(131)-N(6)-Li(5)	116.8(3)	H(11J)-C(118)-H(11K)	109.5	C(117)-C(118)-H(11L)	109.5
C(6)-N(6)-Li(5)	111.0(3)	C(131)-N(6)-Li(6)	119.0(3)	H(11J)-C(118)-H(11L)	109.5	H(11K)-C(118)-H(11L)	109.5
C(6)-N(6)-Li(6)	107.3(3)	Li(5)-N(6)-Li(6)	76.3(2)	C(124)-C(119)-C(120)	109.2(3)	C(124)-C(119)-P(6)	112.9(2)
N(5)-C(5)-P(5)	110.0(2)	N(5)-C(5)-H(5A)	109.7	C(120)-C(119)-P(6)	109.4(3)	C(124)-C(119)-H(119)	108.4
P(5)-C(5)-H(5A)	109.7	N(5)-C(5)-H(5B)	109.7	C(120)-C(119)-H(119)	108.4	P(6)-C(119)-H(119)	108.4
P(5)-C(5)-H(5B)	109.7	H(5A)-C(5)-H(5B)	108.2	C(121)-C(120)-C(119)	112.3(3)	C(121)-C(120)-H(12A)	109.1
N(6)-C(6)-P(6)	108.4(2)	N(6)-C(6)-H(6A)	110.0	C(119)-C(120)-H(12A)	109.1	C(121)-C(120)-H(12B)	109.1
P(6)-C(6)-H(6A)	110.0	N(6)-C(6)-H(6B)	110.0	C(119)-C(120)-H(12B)	109.1	H(12A)-C(120)-H(12B)	107.9
P(6)-C(6)-H(6B)	110.0	H(6A)-C(6)-H(6B)	108.4	C(122)-C(121)-C(120)	111.3(3)	C(122)-C(121)-H(12S)	109.4
C(98)-C(97)-C(102)	108.5(3)	C(98)-C(97)-P(5)	109.9(2)	C(120)-C(121)-H(12S)	109.4	C(122)-C(121)-H(12T)	109.4
C(102)-C(97)-P(5)	114.3(2)	C(98)-C(97)-H(97)	108.0	C(120)-C(121)-H(12T)	109.4	H(12S)-C(121)-H(12T)	108.0
C(102)-C(97)-H(97)	108.0	P(5)-C(97)-H(97)	108.0	C(121)-C(122)-C(123)	110.3(3)	C(121)-C(122)-H(12E)	109.6
C(99)-C(98)-C(97)	112.1(3)	C(99)-C(98)-H(98A)	109.2	C(123)-C(122)-H(12E)	109.6	C(121)-C(122)-H(12F)	109.6
C(97)-C(98)-H(98A)	109.2	C(99)-C(98)-H(98B)	109.2	C(123)-C(122)-H(12F)	109.6	H(12E)-C(122)-H(12F)	108.1
C(97)-C(98)-H(98B)	109.2	H(98A)-C(98)-H(98B)	107.9	C(124)-C(123)-C(122)	111.2(3)	C(124)-C(123)-H(12G)	109.4
C(98)-C(99)-C(100)	111.5(3)	C(98)-C(99)-H(99A)	109.3	C(122)-C(123)-H(12G)	109.4	C(124)-C(123)-H(12H)	109.4
C(100)-C(99)-H(99A)	109.3	C(98)-C(99)-H(99B)	109.3	C(122)-C(123)-H(12H)	109.4	H(12G)-C(123)-H(12H)	108.0
C(100)-C(99)-H(99B)	109.3	H(99A)-C(99)-H(99B)	108.0	C(123)-C(124)-C(119)	112.9(3)	C(123)-C(124)-H(12C)	109.0
C(101)-C(100)-C(99)	111.0(3)	C(101)-C(100)-H(100)	109.4	C(119)-C(124)-H(12C)	109.0	C(123)-C(124)-H(12D)	109.0
C(99)-C(100)-H(100)	109.4	C(101)-C(100)-H(10P)	109.4	C(119)-C(124)-H(12D)	109.0	H(12C)-C(124)-H(12D)	107.8
C(99)-C(100)-H(10P)	109.4	H(100)-C(100)-H(10P)	108.0	C(126)-C(125)-C(130)	110.5(3)	C(126)-C(125)-P(6)	112.3(2)
C(100)-C(101)-C(102)	112.0(3)	C(100)-C(101)-H(10E)	109.2	C(130)-C(125)-P(6)	116.4(2)	C(126)-C(125)-H(125)	105.6
C(102)-C(101)-H(10E)	109.2	C(100)-C(101)-H(10F)	109.2	C(130)-C(125)-H(125)	105.6	P(6)-C(125)-H(125)	105.6
C(102)-C(101)-H(10F)	109.2	H(10E)-C(101)-H(10F)	107.9	C(127)-C(126)-C(125)	111.5(3)	C(127)-C(126)-H(12M)	109.3
C(101)-C(102)-C(97)	111.3(3)	C(101)-C(102)-H(10I)	109.4	C(125)-C(126)-H(12M)	109.3	C(127)-C(126)-H(12N)	109.3
C(97)-C(102)-H(10I)	109.4	C(101)-C(102)-H(10J)	109.4	C(125)-C(126)-H(12N)	109.3	H(12M)-C(126)-H(12N)	108.0
C(97)-C(102)-H(10J)	109.4	H(10I)-C(102)-H(10J)	108.0	C(126)-C(127)-C(128)	110.5(3)	C(126)-C(127)-H(12Q)	109.5
C(104)-C(103)-C(108)	108.8(3)	C(104)-C(103)-P(5)	117.1(2)	C(128)-C(127)-H(12Q)	109.5	C(126)-C(127)-H(12R)	109.5
C(108)-C(103)-P(5)	111.4(3)	C(104)-C(103)-H(103)	106.3	C(128)-C(127)-H(12R)	109.5	H(12Q)-C(127)-H(12R)	108.1
C(108)-C(103)-H(103)	106.3	P(5)-C(103)-H(103)	106.3	C(129)-C(128)-C(127)	112.2(4)	C(129)-C(128)-H(12O)	109.2
C(105)-C(104)-C(103)	110.8(3)	C(105)-C(104)-H(10C)	109.5	C(127)-C(128)-H(12O)	109.2	C(129)-C(128)-H(12P)	109.2
C(103)-C(104)-H(10C)	109.5	C(105)-C(104)-H(10D)	109.5	C(127)-C(128)-H(12P)	109.2	H(12O)-C(128)-H(12P)	107.9
C(103)-C(104)-H(10D)	109.5	H(10C)-C(104)-H(10D)	108.1	C(128)-C(129)-C(130)	111.5(3)	C(128)-C(129)-H(12K)	109.3
C(106)-C(105)-C(104)	110.9(3)	C(106)-C(105)-H(10K)	109.5	C(130)-C(129)-H(12K)	109.3	C(128)-C(129)-H(12L)	109.3
C(104)-C(105)-H(10K)	109.5	C(106)-C(105)-H(10L)	109.5	C(130)-C(129)-H(12L)	109.3	H(12K)-C(129)-H(12L)	108.0
C(104)-C(105)-H(10L)	109.5	H(10K)-C(105)-H(10L)	108.1	C(129)-C(130)-C(125)	111.0(3)	C(129)-C(130)-H(13G)	109.4
C(107)-C(106)-C(105)	111.8(3)	C(107)-C(106)-H(10Q)	109.3	C(125)-C(130)-H(13G)	109.4	C(129)-C(130)-H(13H)	109.4
C(105)-C(106)-H(10Q)	109.3	C(107)-C(106)-H(10R)	109.3	C(125)-C(130)-H(13H)	109.4	H(13G)-C(130)-H(13H)	108.0
C(105)-C(106)-H(10R)	109.3	H(10Q)-C(106)-H(10R)	107.9	N(6)-C(131)-C(136)	128.3(3)	N(6)-C(131)-C(132)	117.9(3)
C(106)-C(107)-C(108)	112.0(3)	C(106)-C(107)-H(10G)	109.2	C(136)-C(131)-C(132)	113.9(3)	C(133)-C(132)-C(131)	123.4(3)
C(108)-C(107)-H(10G)	109.2	C(106)-C(107)-H(10H)	109.2	C(133)-C(132)-H(132)	118.3	C(131)-C(132)-H(132)	118.3
C(108)-C(107)-H(10H)	109.2	H(10G)-C(107)-H(10H)	107.9	C(134)-C(133)-C(132)	121.2(4)	C(134)-C(133)-H(133)	119.4
C(107)-C(108)-C(103)	110.6(3)	C(107)-C(108)-H(10A)	109.5	C(132)-C(133)-H(133)	119.4	C(133)-C(134)-C(135)	117.3(4)
C(103)-C(108)-H(10A)	109.5	C(107)-C(108)-H(10B)	109.5	C(133)-C(134)-H(134)	121.4	C(135)-C(134)-H(134)	121.4
C(103)-C(108)-H(10B)	109.5	H(10A)-C(108)-H(10B)	108.1	C(134)-C(135)-C(136)	122.5(4)	C(134)-C(135)-H(135)	118.7
N(5)-C(109)-C(114)	117.5(3)	N(5)-C(109)-C(110)	127.1(3)	C(136)-C(135)-H(135)	118.7	C(135)-C(136)-C(131)	121.6(4)
C(114)-C(109)-C(110)	115.4(3)	C(111)-C(110)-C(109)	120.7(4)	C(135)-C(136)-H(136)	119.2	C(131)-C(136)-H(136)	119.2
C(111)-C(110)-H(110)	119.7	C(109)-C(110)-H(110)	119.7	O(6)-C(137)-C(138)	113.6(3)	O(6)-C(137)-H(13C)	108.8
C(112)-C(111)-C(110)	122.4(4)	C(112)-C(111)-H(111)	118.8	C(138)-C(137)-H(13C)	108.8	O(6)-C(137)-H(13D)	108.8
C(110)-C(111)-H(111)	118.8	C(111)-C(112)-C(113)	117.9(3)	C(138)-C(137)-H(13D)	108.8	H(13C)-C(137)-H(13D)	107.7
C(111)-C(112)-H(112)	121.0	C(113)-C(112)-H(112)	121.0	C(137)-C(138)-H(13I)	109.5	C(137)-C(138)-H(13J)	109.5
C(114)-C(113)-C(112)	120.7(4)	C(114)-C(113)-H(113)	119.7	H(13I)-C(138)-H(13J)	109.5	C(137)-C(138)-H(13K)	109.5
C(112)-C(113)-H(113)	119.7	C(113)-C(114)-C(109)	122.8(4)	H(13I)-C(138)-H(13K)	109.5	H(13J)-C(138)-H(13K)	109.5
C(113)-C(114)-H(114)	118.6	C(109)-C(114)-H(114)	118.6	O(6)-C(139)-C(140)	109.5(3)	O(6)-C(139)-H(13E)	109.8

ANNEXE

C(140)-C(139)-H(13E)	109.8	O(6)-C(139)-H(13F)	109.8	C(149)-C(150)-H(15E)	109.1	C(151)-C(150)-H(15F)	109.1
C(140)-C(139)-H(13F)	109.8	H(13E)-C(139)-H(13F)	108.2	C(149)-C(150)-H(15F)	109.1	H(15E)-C(150)-H(15F)	107.8
C(139)-C(140)-H(14O)	109.5	C(139)-C(140)-H(14P)	109.5	C(150)-C(151)-C(152)	111.1(3)	C(150)-C(151)-H(15G)	109.4
H(14O)-C(140)-H(14P)	109.5	C(139)-C(140)-H(14Q)	109.5	C(152)-C(151)-H(15G)	109.4	C(150)-C(151)-H(15H)	109.4
H(14O)-C(140)-H(14Q)	109.5	H(14P)-C(140)-H(14Q)	109.5	C(152)-C(151)-H(15H)	109.4	H(15G)-C(151)-H(15H)	108.0
O(5)-Li(5)-N(5)	130.9(3)	O(5)-Li(5)-N(6)	113.0(3)	C(151)-C(152)-C(147)	111.0(3)	C(151)-C(152)-H(15A)	109.4
N(5)-Li(5)-N(6)	102.9(3)	O(5)-Li(5)-Li(6)	145.0(3)	C(147)-C(152)-H(15A)	109.4	C(151)-C(152)-H(15B)	109.4
N(5)-Li(5)-Li(6)	50.7(2)	N(6)-Li(5)-Li(6)	52.3(2)	C(147)-C(152)-H(15B)	109.4	H(15A)-C(152)-H(15B)	108.0
O(5)-Li(5)-P(5)	108.4(3)	N(5)-Li(5)-P(5)	64.4(2)	N(7)-C(153)-C(158)	127.1(3)	N(7)-C(153)-C(154)	117.1(3)
N(6)-Li(5)-P(5)	131.7(3)	Li(6)-Li(5)-P(5)	101.9(2)	C(158)-C(153)-C(154)	115.8(3)	C(155)-C(154)-C(153)	122.2(4)
O(6)-Li(6)-N(5)	120.2(3)	O(6)-Li(6)-N(6)	123.3(3)	C(155)-C(154)-H(154)	118.9	C(153)-C(154)-H(154)	118.9
N(5)-Li(6)-N(6)	102.4(3)	O(6)-Li(6)-Li(5)	149.5(3)	C(156)-C(155)-C(154)	120.7(4)	C(156)-C(155)-H(155)	119.7
N(5)-Li(6)-Li(5)	51.1(2)	N(6)-Li(6)-Li(5)	51.4(2)	C(154)-C(155)-H(155)	119.7	C(155)-C(156)-C(157)	118.3(4)
O(6)-Li(6)-P(6)	104.8(3)	N(5)-Li(6)-P(6)	129.9(3)	C(155)-C(156)-H(156)	120.8	C(157)-C(156)-H(156)	120.8
N(6)-Li(6)-P(6)	65.5(2)	Li(5)-Li(6)-P(6)	98.8(2)	C(156)-C(157)-C(158)	122.0(4)	C(156)-C(157)-H(157)	119.0
C(147)-P(7)-C(141)	103.3(2)	C(147)-P(7)-C(7)	104.2(2)	C(158)-C(157)-H(157)	119.0	C(157)-C(158)-C(153)	120.9(4)
C(141)-P(7)-C(7)	101.3(2)	C(147)-P(7)-Li(7)	139.3(2)	C(157)-C(158)-H(158)	119.5	C(153)-C(158)-H(158)	119.5
C(141)-P(7)-Li(7)	117.4(2)	C(7)-P(7)-Li(7)	68.6(2)	O(7)-C(159)-C(160)	112.8(3)	O(7)-C(159)-H(15C)	109.0
C(169)-P(8)-C(8)	101.9(2)	C(169)-P(8)-C(163)	104.1(2)	C(160)-C(159)-H(15C)	109.0	O(7)-C(159)-H(15D)	109.0
C(8)-P(8)-C(163)	103.8(2)	C(169)-P(8)-Li(8)	118.4(2)	C(160)-C(159)-H(15D)	109.0	H(15C)-C(159)-H(15D)	107.8
C(8)-P(8)-Li(8)	67.7(2)	C(163)-P(8)-Li(8)	137.6(2)	C(159)-C(160)-H(16N)	109.5	C(159)-C(160)-H(16O)	109.5
C(159)-O(7)-C(161)	114.2(3)	C(159)-O(7)-Li(7)	123.0(3)	H(16N)-C(160)-H(16O)	109.5	C(159)-C(160)-H(16P)	109.5
C(161)-O(7)-Li(7)	121.8(3)	C(181)-O(8)-C(183)	113.7(3)	H(16N)-C(160)-H(16P)	109.5	H(16O)-C(160)-H(16P)	109.5
C(181)-O(8)-Li(8)	123.8(3)	C(183)-O(8)-Li(8)	122.2(3)	O(7)-C(161)-C(162)	109.5(3)	O(7)-C(161)-H(16L)	109.8
C(153)-N(7)-C(7)	119.0(3)	C(153)-N(7)-Li(8)	114.5(3)	C(162)-C(161)-H(16L)	109.8	O(7)-C(161)-H(16M)	109.8
C(7)-N(7)-Li(8)	114.5(3)	C(153)-N(7)-Li(7)	117.6(3)	C(162)-C(161)-H(16M)	109.8	H(16L)-C(161)-H(16M)	108.2
C(7)-N(7)-Li(7)	107.0(3)	Li(8)-N(7)-Li(7)	76.9(3)	C(161)-C(162)-H(16G)	109.5	C(161)-C(162)-H(16H)	109.5
C(175)-N(8)-C(8)	118.0(3)	C(175)-N(8)-Li(7)	113.6(3)	H(16G)-C(162)-H(16H)	109.5	C(161)-C(162)-H(16I)	109.5
C(8)-N(8)-Li(7)	112.8(3)	C(175)-N(8)-Li(8)	119.1(3)	H(16G)-C(162)-H(16I)	109.5	H(16H)-C(162)-H(16I)	109.5
C(8)-N(8)-Li(8)	108.5(3)	Li(7)-N(8)-Li(8)	78.4(3)	C(164)-C(163)-C(168)	111.2(3)	C(164)-C(163)-P(8)	117.9(3)
N(7)-C(7)-P(7)	110.6(2)	N(7)-C(7)-H(7A)	109.5	C(168)-C(163)-P(8)	109.7(3)	C(164)-C(163)-H(163)	105.7
P(7)-C(7)-H(7A)	109.5	N(7)-C(7)-H(7B)	109.5	C(168)-C(163)-H(163)	105.7	P(8)-C(163)-H(163)	105.7
P(7)-C(7)-H(7B)	109.5	H(7A)-C(7)-H(7B)	108.1	C(163)-C(164)-C(165)	111.7(3)	C(163)-C(164)-H(16C)	109.3
N(8)-C(8)-P(8)	110.9(2)	N(8)-C(8)-H(8A)	109.5	C(165)-C(164)-H(16C)	109.3	C(163)-C(164)-H(16D)	109.3
P(8)-C(8)-H(8A)	109.5	N(8)-C(8)-H(8B)	109.5	C(165)-C(164)-H(16D)	109.3	H(16C)-C(164)-H(16D)	107.9
P(8)-C(8)-H(8B)	109.5	H(8A)-C(8)-H(8B)	108.0	C(164)-C(165)-C(166)	111.5(4)	C(164)-C(165)-H(16Q)	109.3
C(142)-C(141)-C(146)	109.5(3)	C(142)-C(141)-P(7)	108.7(2)	C(166)-C(165)-H(16Q)	109.3	C(164)-C(165)-H(16R)	109.3
C(146)-C(141)-P(7)	114.8(2)	C(142)-C(141)-H(141)	107.9	C(166)-C(165)-H(16R)	109.3	H(16Q)-C(165)-H(16R)	108.0
C(146)-C(141)-H(141)	107.9	P(7)-C(141)-H(141)	107.9	C(167)-C(166)-C(165)	111.9(3)	C(167)-C(166)-H(16S)	109.2
C(143)-C(142)-C(141)	113.0(3)	C(143)-C(142)-H(14G)	109.0	C(165)-C(166)-H(16S)	109.2	C(167)-C(166)-H(16T)	109.2
C(141)-C(142)-H(14G)	109.0	C(143)-C(142)-H(14H)	109.0	C(165)-C(166)-H(16T)	109.2	H(16S)-C(166)-H(16T)	107.9
C(141)-C(142)-H(14H)	109.0	H(14G)-C(142)-H(14H)	107.8	C(166)-C(167)-C(168)	110.6(3)	C(166)-C(167)-H(16E)	109.5
C(144)-C(143)-C(142)	110.6(3)	C(144)-C(143)-H(14C)	109.5	C(168)-C(167)-H(16E)	109.5	C(166)-C(167)-H(16F)	109.5
C(142)-C(143)-H(14C)	109.5	C(144)-C(143)-H(14D)	109.5	C(168)-C(167)-H(16F)	109.5	H(16E)-C(167)-H(16F)	108.1
C(142)-C(143)-H(14D)	109.5	H(14C)-C(143)-H(14D)	108.1	C(163)-C(168)-C(167)	111.1(3)	C(163)-C(168)-H(16J)	109.4
C(145)-C(144)-C(143)	111.6(3)	C(145)-C(144)-H(14I)	109.3	C(167)-C(168)-H(16J)	109.4	C(163)-C(168)-H(16K)	109.4
C(143)-C(144)-H(14I)	109.3	C(145)-C(144)-H(14J)	109.3	C(167)-C(168)-H(16K)	109.4	H(16J)-C(168)-H(16K)	108.0
C(143)-C(144)-H(14J)	109.3	H(14I)-C(144)-H(14J)	108.0	C(170)-C(169)-C(174)	109.8(3)	C(170)-C(169)-P(8)	115.4(2)
C(144)-C(145)-C(146)	112.4(3)	C(144)-C(145)-H(14E)	109.1	C(174)-C(169)-P(8)	107.7(3)	C(170)-C(169)-H(169)	107.9
C(146)-C(145)-H(14E)	109.1	C(144)-C(145)-H(14F)	109.1	C(174)-C(169)-H(169)	107.9	P(8)-C(169)-H(169)	107.9
C(146)-C(145)-H(14F)	109.1	H(14E)-C(145)-H(14F)	107.8	C(171)-C(170)-C(169)	111.8(3)	C(171)-C(170)-H(17K)	109.3
C(145)-C(146)-C(141)	110.1(3)	C(145)-C(146)-H(14K)	109.6	C(169)-C(170)-H(17K)	109.3	C(171)-C(170)-H(17L)	109.3
C(141)-C(146)-H(14K)	109.6	C(145)-C(146)-H(14L)	109.6	C(169)-C(170)-H(17L)	109.3	H(17K)-C(170)-H(17L)	107.9
C(141)-C(146)-H(14L)	109.6	H(14K)-C(146)-H(14L)	108.2	C(172)-C(171)-C(170)	110.7(3)	C(172)-C(171)-H(17C)	109.5
C(148)-C(147)-C(152)	110.1(3)	C(148)-C(147)-P(7)	117.6(2)	C(170)-C(171)-H(17C)	109.5	C(172)-C(171)-H(17D)	109.5
C(152)-C(147)-P(7)	110.8(3)	C(148)-C(147)-H(147)	105.8	C(170)-C(171)-H(17D)	109.5	H(17C)-C(171)-H(17D)	108.1
C(152)-C(147)-H(147)	105.8	P(7)-C(147)-H(147)	105.8	C(173)-C(172)-C(171)	110.5(3)	C(173)-C(172)-H(17I)	109.5
C(147)-C(148)-C(149)	110.6(3)	C(147)-C(148)-H(14M)	109.5	C(171)-C(172)-H(17I)	109.5	C(173)-C(172)-H(17J)	109.5
C(149)-C(148)-H(14M)	109.5	C(147)-C(148)-H(14N)	109.5	C(171)-C(172)-H(17J)	109.5	H(17I)-C(172)-H(17J)	108.1
C(149)-C(148)-H(14N)	109.5	H(14M)-C(148)-H(14N)	108.1	C(172)-C(173)-C(174)	111.4(3)	C(172)-C(173)-H(17E)	109.3
C(150)-C(149)-C(148)	110.3(4)	C(150)-C(149)-H(14R)	109.6	C(174)-C(173)-H(17E)	109.3	C(172)-C(173)-H(17F)	109.3
C(148)-C(149)-H(14R)	109.6	C(150)-C(149)-H(14S)	109.6	C(174)-C(173)-H(17F)	109.3	H(17E)-C(173)-H(17F)	108.0
C(148)-C(149)-H(14S)	109.6	H(14R)-C(149)-H(14S)	108.1	C(169)-C(174)-C(173)	113.0(3)	C(169)-C(174)-H(17G)	109.0
C(151)-C(150)-C(149)	112.4(3)	C(151)-C(150)-H(15E)	109.1	C(173)-C(174)-H(17G)	109.0	C(169)-C(174)-H(17H)	109.0

ANNEXE

C(173)-C(174)-H(17H)	109.0	H(17G)-C(174)-H(17H)	107.8	C(27)	48(2)	45(3)	37(2)	1(2)	-12(2)	0(2)
N(8)-C(175)-C(176)	128.2(4)	N(8)-C(175)-C(180)	116.7(3)	C(28)	81(3)	50(3)	46(3)	-12(2)	-7(2)	2(2)
C(176)-C(175)-C(180)	115.2(3)	C(177)-C(176)-C(175)	120.7(4)	C(29)	38(2)	84(4)	49(3)	0(2)	-4(2)	4(2)
C(177)-C(176)-H(176)	119.7	C(175)-C(176)-H(176)	119.7	C(30)	43(2)	103(5)	61(3)	14(3)	7(2)	18(3)
C(178)-C(177)-C(176)	122.0(4)	C(178)-C(177)-H(177)	119.0	C(31)	26(2)	27(2)	32(2)	-2(2)	2(1)	0(1)
C(176)-C(177)-H(177)	119.0	C(177)-C(178)-C(179)	118.6(4)	C(32)	39(2)	35(2)	32(2)	4(2)	4(1)	5(2)
C(177)-C(178)-H(178)	120.7	C(179)-C(178)-H(178)	120.7	C(33)	42(2)	43(3)	28(2)	1(2)	0(1)	3(2)
C(180)-C(179)-C(178)	120.7(4)	C(180)-C(179)-H(179)	119.7	C(34)	50(2)	43(3)	40(2)	-12(2)	4(2)	4(2)
C(178)-C(179)-H(179)	119.7	C(179)-C(180)-C(175)	122.9(4)	C(35)	51(2)	29(2)	45(2)	1(2)	-5(2)	14(2)
C(179)-C(180)-H(180)	118.6	C(175)-C(180)-H(180)	118.6	C(36)	32(2)	29(2)	32(2)	2(2)	-3(1)	6(1)
O(8)-C(181)-C(182)	109.5(3)	O(8)-C(181)-H(18H)	109.8	C(37)	24(2)	31(2)	31(2)	2(2)	-3(1)	3(1)
C(182)-C(181)-H(18H)	109.8	O(8)-C(181)-H(18I)	109.8	C(38)	29(2)	32(2)	32(2)	6(2)	1(1)	0(1)
C(182)-C(181)-H(18I)	109.8	H(18H)-C(181)-H(18I)	108.2	C(39)	32(2)	51(3)	36(2)	7(2)	6(1)	0(2)
C(181)-C(182)-H(18E)	109.5	C(181)-C(182)-H(18F)	109.5	C(40)	48(2)	60(3)	31(2)	17(2)	0(2)	4(2)
H(18E)-C(182)-H(18F)	109.5	C(181)-C(182)-H(18G)	109.5	C(41)	37(2)	58(3)	29(2)	4(2)	-5(1)	5(2)
H(18E)-C(182)-H(18G)	109.5	H(18F)-C(182)-H(18G)	109.5	C(42)	28(2)	42(2)	28(2)	5(2)	-3(1)	2(2)
O(8)-C(183)-C(184)	112.7(3)	O(8)-C(183)-H(18C)	109.1	C(43)	23(2)	28(2)	28(2)	7(1)	0(1)	2(1)
C(184)-C(183)-H(18C)	109.1	O(8)-C(183)-H(18D)	109.1	C(44)	38(2)	32(2)	46(2)	-4(2)	9(2)	-9(2)
C(184)-C(183)-H(18D)	109.1	H(18C)-C(183)-H(18D)	107.8	C(45)	44(2)	50(3)	53(2)	0(2)	22(2)	-12(2)
C(183)-C(184)-H(18J)	109.5	C(183)-C(184)-H(18K)	109.5	C(46)	52(2)	41(3)	37(2)	1(2)	19(2)	3(2)
H(18J)-C(184)-H(18K)	109.5	C(183)-C(184)-H(18L)	109.5	C(47)	36(2)	33(2)	36(2)	-3(2)	1(1)	3(2)
H(18J)-C(184)-H(18L)	109.5	H(18K)-C(184)-H(18L)	109.5	C(48)	33(2)	28(2)	35(2)	2(2)	2(1)	-2(1)
O(7)-Li(7)-N(8)	118.5(3)	O(7)-Li(7)-N(7)	128.9(3)	C(49)	29(2)	79(4)	41(2)	1(2)	-2(2)	4(2)
N(8)-Li(7)-N(7)	101.6(3)	O(7)-Li(7)-Li(8)	150.7(4)	C(51)	39(2)	47(3)	29(2)	6(2)	-2(1)	-2(2)
N(8)-Li(7)-Li(8)	51.2(2)	N(7)-Li(7)-Li(8)	50.5(2)	C(52)	53(2)	51(3)	31(2)	-3(2)	4(2)	0(2)
O(7)-Li(7)-P(7)	101.8(3)	N(8)-Li(7)-P(7)	134.1(3)	C(964)	32(2)	30(2)	31(2)	1(2)	-2(1)	-1(1)
N(7)-Li(7)-P(7)	63.5(2)	Li(8)-Li(7)-P(7)	101.4(2)	Li(1)	28(3)	34(4)	32(3)	7(3)	-9(2)	2(2)
O(8)-Li(8)-N(7)	117.2(3)	O(8)-Li(8)-N(8)	128.1(3)	Li(2)	29(3)	35(4)	29(3)	3(3)	0(2)	-1(2)
N(7)-Li(8)-N(8)	103.1(3)	O(8)-Li(8)-Li(7)	150.5(3)	P(3)	30(1)	30(1)	30(1)	4(1)	-1(1)	-2(1)
N(7)-Li(8)-Li(7)	52.7(2)	N(8)-Li(8)-Li(7)	50.5(2)	P(4)	28(1)	28(1)	26(1)	1(1)	1(1)	-1(1)
O(8)-Li(8)-P(8)	103.4(2)	N(7)-Li(8)-P(8)	133.4(3)	O(3)	43(1)	39(2)	31(1)	6(1)	6(1)	2(1)
N(8)-Li(8)-P(8)	63.6(2)	Li(7)-Li(8)-P(8)	100.1(2)	O(4)	29(1)	49(2)	32(1)	4(1)	2(1)	2(1)
				N(3)	39(2)	25(2)	37(2)	0(1)	4(1)	3(1)
				N(4)	33(2)	27(2)	30(2)	0(1)	-4(1)	2(1)
				C(3)	34(2)	37(2)	34(2)	3(2)	2(1)	4(2)
				C(4)	31(2)	31(2)	29(2)	1(2)	7(1)	1(1)
				C(53)	42(2)	37(2)	30(2)	5(2)	-5(1)	-1(2)
				C(54)	35(2)	39(2)	42(2)	5(2)	-2(2)	-1(2)
				C(55)	45(2)	59(3)	30(2)	3(2)	-6(2)	5(2)
				C(56)	63(3)	70(4)	32(2)	14(2)	-8(2)	-11(2)
				C(57)	58(3)	56(3)	44(2)	17(2)	-8(2)	-13(2)
				C(58)	35(2)	45(3)	36(2)	4(2)	-3(1)	0(2)
				C(59)	41(2)	31(2)	29(2)	5(2)	2(1)	0(2)
				C(60)	38(2)	31(2)	39(2)	3(2)	-1(2)	3(2)
				C(61)	44(2)	39(2)	41(2)	-2(2)	-4(2)	0(2)
				C(62)	62(3)	47(3)	31(2)	-2(2)	-4(2)	9(2)
				C(63)	54(2)	45(3)	35(2)	4(2)	-4(2)	8(2)
				C(64)	51(2)	31(2)	28(2)	2(2)	3(2)	2(2)
				C(65)	31(2)	29(2)	34(2)	-6(2)	9(1)	4(1)
				C(66)	32(2)	40(2)	44(2)	-5(2)	0(2)	2(2)
				C(67)	31(2)	47(3)	59(3)	-12(2)	-4(2)	1(2)
				C(68)	41(2)	56(3)	44(2)	-5(2)	-8(2)	14(2)
				C(69)	45(2)	37(2)	40(2)	-1(2)	0(2)	8(2)
				C(70)	32(2)	35(2)	42(2)	-7(2)	0(1)	2(2)
				C(71)	42(2)	40(3)	45(2)	-6(2)	10(2)	-1(2)
				C(72)	49(2)	50(3)	55(3)	13(2)	11(2)	7(2)
				C(73)	50(2)	45(3)	30(2)	3(2)	3(2)	-5(2)
				C(74)	62(3)	57(3)	50(3)	14(2)	-9(2)	-9(2)
				C(75)	25(2)	32(2)	22(2)	2(1)	2(1)	-1(1)
				C(76)	30(2)	40(2)	28(2)	2(2)	3(1)	0(1)
				C(77)	41(2)	43(2)	31(2)	-1(2)	7(1)	5(2)
				C(78)	43(2)	43(3)	35(2)	-11(2)	-3(2)	1(2)
				C(79)	35(2)	43(2)	33(2)	-4(2)	-3(1)	-2(2)
				C(80)	31(2)	32(2)	32(2)	0(2)	0(1)	-2(1)

Table 4. Anisotropic displacement parameters ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) for ep514

atom	U11	U22	U33	U23	U13	U12
P(1)	27(1)	24(1)	26(1)	2(1)	1(1)	1(1)
P(2)	26(1)	26(1)	29(1)	2(1)	-1(1)	-1(1)
O(1)	33(1)	45(2)	31(1)	3(1)	-5(1)	3(1)
O(2)	33(1)	41(2)	28(1)	-1(1)	-2(1)	-2(1)
N(1)	32(1)	22(2)	26(1)	3(1)	1(1)	2(1)
N(2)	25(1)	27(2)	29(1)	1(1)	2(1)	2(1)
C(1)	31(2)	23(2)	27(2)	-1(1)	0(1)	2(1)
C(2)	28(2)	27(2)	34(2)	3(2)	-4(1)	0(1)
C(9)	26(2)	26(2)	24(2)	2(1)	4(1)	2(1)
C(10)	41(2)	31(2)	24(2)	0(2)	4(1)	5(2)
C(11)	46(2)	40(2)	25(2)	2(2)	4(1)	3(2)
C(12)	44(2)	39(2)	29(2)	-5(2)	7(1)	8(2)
C(13)	42(2)	28(2)	37(2)	-3(2)	-3(2)	6(2)
C(14)	30(2)	30(2)	31(2)	0(2)	-1(1)	5(1)
C(15)	25(2)	31(2)	22(2)	0(1)	1(1)	2(1)
C(16)	26(2)	42(2)	30(2)	5(2)	-6(1)	0(2)
C(17)	34(2)	51(3)	32(2)	2(2)	-8(1)	7(2)
C(18)	44(2)	46(3)	31(2)	13(2)	6(2)	11(2)
C(19)	32(2)	44(3)	38(2)	7(2)	6(1)	2(2)
C(20)	41(2)	85(4)	46(2)	0(3)	7(2)	7(2)
C(21)	27(2)	28(2)	22(2)	3(1)	0(1)	4(1)
C(22)	48(2)	46(3)	42(2)	-10(2)	15(2)	-15(2)
C(23)	64(3)	67(4)	64(3)	-20(3)	38(2)	-30(3)
C(24)	48(2)	63(3)	37(2)	-11(2)	14(2)	0(2)
C(25)	46(2)	38(2)	30(2)	-6(2)	0(2)	6(2)
C(26)	42(2)	27(2)	32(2)	3(2)	3(1)	2(2)

ANNEXE

C(81)	29(2)	30(2)	26(2)	1(1)	-3(1)	0(1)
C(82)	29(2)	32(2)	31(2)	2(2)	0(1)	3(1)
C(83)	51(2)	34(2)	32(2)	5(2)	-2(2)	8(2)
C(84)	49(2)	44(3)	30(2)	3(2)	-7(2)	9(2)
C(85)	47(2)	46(3)	27(2)	5(2)	1(2)	5(2)
C(86)	44(2)	35(2)	29(2)	-2(2)	-1(1)	2(2)
C(87)	25(2)	30(2)	31(2)	2(1)	3(1)	4(1)
C(88)	46(2)	48(3)	50(2)	10(2)	-10(2)	-15(2)
C(89)	60(3)	65(4)	64(3)	14(3)	-30(2)	-22(2)
C(90)	56(3)	61(3)	55(3)	16(2)	-23(2)	-4(2)
C(91)	51(2)	38(2)	42(2)	8(2)	-3(2)	6(2)
C(92)	50(2)	28(2)	41(2)	-1(2)	-8(2)	-1(2)
C(93)	29(2)	110(5)	41(2)	20(3)	6(2)	14(2)
C(94)	47(2)	90(4)	51(3)	14(3)	1(2)	14(2)
C(95)	44(2)	39(2)	30(2)	-1(2)	2(1)	1(2)
C(96)	60(3)	45(3)	37(2)	8(2)	0(2)	1(2)
Li(3)	38(3)	32(4)	29(3)	-3(3)	5(2)	6(2)
Li(4)	39(3)	39(4)	25(3)	0(3)	1(2)	-4(3)
P(5)	28(1)	26(1)	28(1)	0(1)	-3(1)	2(1)
P(6)	27(1)	29(1)	27(1)	3(1)	0(1)	4(1)
O(5)	30(1)	49(2)	28(1)	1(1)	2(1)	2(1)
O(6)	39(1)	39(2)	26(1)	-2(1)	4(1)	3(1)
N(5)	27(1)	25(2)	27(1)	0(1)	-4(1)	2(1)
N(6)	29(1)	24(2)	32(2)	3(1)	-1(1)	3(1)
C(5)	27(2)	31(2)	26(2)	4(1)	0(1)	1(1)
C(6)	34(2)	30(2)	32(2)	2(2)	4(1)	0(1)
C(97)	27(2)	28(2)	23(2)	2(1)	0(1)	-1(1)
C(98)	32(2)	32(2)	30(2)	0(2)	3(1)	2(1)
C(99)	50(2)	36(2)	29(2)	-4(2)	-5(2)	9(2)
C(100)	48(2)	44(3)	39(2)	9(2)	-3(2)	2(2)
C(101)	40(2)	33(2)	38(2)	9(2)	-5(2)	-1(2)
C(102)	35(2)	28(2)	33(2)	4(2)	-5(1)	-2(1)
C(103)	32(2)	28(2)	23(2)	3(1)	0(1)	-1(1)
C(104)	32(2)	34(2)	38(2)	-1(2)	-3(1)	2(2)
C(105)	49(2)	39(3)	41(2)	-11(2)	4(2)	6(2)
C(106)	63(3)	43(3)	30(2)	-8(2)	7(2)	-9(2)
C(107)	54(2)	43(3)	30(2)	1(2)	-10(2)	-10(2)
C(108)	39(2)	35(2)	31(2)	2(2)	-4(1)	-4(2)
C(109)	26(2)	28(2)	26(2)	4(1)	2(1)	-4(1)
C(110)	28(2)	36(2)	38(2)	1(2)	-4(1)	1(1)
C(111)	35(2)	49(3)	46(2)	6(2)	-11(2)	3(2)
C(112)	44(2)	49(3)	43(2)	-3(2)	-15(2)	-10(2)
C(113)	47(2)	40(2)	31(2)	-3(2)	-1(2)	-8(2)
C(114)	38(2)	27(2)	36(2)	2(2)	-4(1)	-1(1)
C(115)	35(2)	42(2)	34(2)	4(2)	-2(1)	6(2)
C(116)	67(3)	49(3)	30(2)	-2(2)	1(2)	1(2)
C(117)	37(2)	73(3)	40(2)	2(2)	7(2)	-8(2)
C(118)	33(2)	99(4)	48(3)	1(3)	-5(2)	-11(2)
C(119)	22(2)	33(2)	30(2)	6(2)	0(1)	0(1)
C(120)	39(2)	37(2)	32(2)	6(2)	1(1)	-1(2)
C(121)	47(2)	49(3)	24(2)	2(2)	2(1)	1(2)
C(122)	48(2)	49(3)	39(2)	-11(2)	-5(2)	-6(2)
C(123)	56(2)	34(2)	40(2)	2(2)	-3(2)	-10(2)
C(124)	38(2)	35(2)	35(2)	2(2)	1(1)	-6(2)
C(125)	28(2)	36(2)	24(2)	1(1)	3(1)	2(1)
C(126)	29(2)	47(3)	30(2)	7(2)	5(1)	4(2)
C(127)	37(2)	64(3)	31(2)	5(2)	6(1)	-4(2)
C(128)	43(2)	84(4)	36(2)	25(2)	-1(2)	1(2)
C(129)	35(2)	69(3)	34(2)	15(2)	-3(2)	6(2)
C(130)	29(2)	44(2)	29(2)	10(2)	-2(1)	4(2)
C(131)	27(2)	28(2)	27(2)	5(1)	1(1)	2(1)
C(132)	42(2)	26(2)	42(2)	0(2)	-9(2)	9(2)
C(133)	49(2)	32(2)	38(2)	-2(2)	-3(2)	-1(2)
C(134)	50(2)	54(3)	33(2)	1(2)	-14(2)	-1(2)

C(135)	48(2)	52(3)	56(3)	1(2)	-25(2)	14(2)
C(136)	38(2)	40(2)	44(2)	-2(2)	-8(2)	11(2)
C(137)	44(2)	54(3)	30(2)	6(2)	1(2)	14(2)
C(138)	69(3)	72(4)	43(2)	-19(2)	-16(2)	20(3)
C(139)	37(2)	42(3)	41(2)	7(2)	7(2)	3(2)
C(140)	36(2)	54(3)	44(2)	-4(2)	1(2)	-3(2)
Li(5)	24(3)	41(4)	33(3)	3(3)	-5(2)	6(2)
Li(6)	28(3)	34(4)	30(3)	4(3)	4(2)	5(2)
P(7)	27(1)	29(1)	28(1)	3(1)	2(1)	4(1)
P(8)	28(1)	31(1)	32(1)	4(1)	-1(1)	4(1)
O(7)	37(1)	38(2)	32(1)	4(1)	-4(1)	0(1)
O(8)	37(1)	44(2)	28(1)	7(1)	-4(1)	2(1)
N(7)	29(1)	28(2)	31(2)	1(1)	1(1)	2(1)
N(8)	33(2)	29(2)	33(2)	-2(1)	2(1)	1(1)
C(7)	34(2)	27(2)	30(2)	-1(2)	-2(1)	4(1)
C(8)	33(2)	31(2)	31(2)	1(2)	-4(1)	6(1)
C(141)	28(2)	30(2)	28(2)	0(1)	-2(1)	-1(1)
C(142)	33(2)	33(2)	29(2)	3(2)	-1(1)	3(1)
C(143)	50(2)	35(2)	30(2)	0(2)	7(2)	2(2)
C(144)	50(2)	47(3)	35(2)	-10(2)	4(2)	-1(2)
C(145)	36(2)	36(2)	41(2)	-7(2)	7(2)	-3(2)
C(146)	31(2)	31(2)	33(2)	1(2)	0(1)	-1(1)
C(147)	32(2)	30(2)	26(2)	2(1)	0(1)	-1(1)
C(148)	31(2)	44(3)	40(2)	5(2)	3(1)	2(2)
C(149)	52(2)	39(3)	55(3)	18(2)	-7(2)	4(2)
C(150)	65(3)	56(3)	33(2)	20(2)	-14(2)	-15(2)
C(151)	45(2)	59(3)	31(2)	-1(2)	8(2)	-12(2)
C(152)	33(2)	47(3)	31(2)	2(2)	4(1)	-4(2)
C(153)	25(2)	30(2)	29(2)	-1(1)	-1(1)	0(1)
C(154)	36(2)	30(2)	42(2)	1(2)	8(2)	6(2)
C(155)	48(2)	35(2)	50(2)	8(2)	10(2)	-2(2)
C(156)	44(2)	50(3)	44(2)	1(2)	16(2)	-7(2)
C(157)	34(2)	47(3)	51(2)	-6(2)	12(2)	4(2)
C(158)	25(2)	38(2)	39(2)	2(2)	2(1)	4(1)
C(159)	46(2)	42(3)	32(2)	7(2)	-1(2)	9(2)
C(160)	56(3)	44(3)	47(2)	13(2)	7(2)	14(2)
C(161)	42(2)	38(2)	36(2)	2(2)	-8(2)	-3(2)
C(162)	45(2)	47(3)	40(2)	11(2)	-3(2)	-7(2)
C(163)	30(2)	34(2)	37(2)	2(2)	3(1)	5(2)
C(164)	38(2)	40(2)	40(2)	5(2)	0(2)	9(2)
C(165)	51(2)	49(3)	50(2)	11(2)	6(2)	17(2)
C(166)	50(2)	58(3)	38(2)	9(2)	2(2)	7(2)
C(167)	43(2)	52(3)	38(2)	6(2)	7(2)	2(2)
C(168)	37(2)	44(3)	38(2)	2(2)	3(2)	6(2)
C(169)	28(2)	31(2)	33(2)	2(2)	-2(1)	2(1)
C(170)	45(2)	30(2)	39(2)	2(2)	2(2)	-1(2)
C(171)	41(2)	32(2)	41(2)	-3(2)	9(2)	-4(2)
C(172)	54(2)	46(3)	32(2)	-3(2)	4(2)	-7(2)
C(173)	50(2)	40(3)	36(2)	8(2)	7(2)	-4(2)
C(174)	38(2)	31(2)	36(2)	4(2)	-5(1)	0(2)
C(175)	25(2)	34(2)	32(2)	-4(2)	-5(1)	0(1)
C(176)	30(2)	34(2)	41(2)	-2(2)	-1(1)	4(2)
C(177)	33(2)	57(3)	44(2)	-10(2)	7(2)	1(2)
C(178)	36(2)	54(3)	44(2)	-2(2)	10(2)	-9(2)
C(179)	56(2)	33(2)	42(2)	1(2)	-1(2)	-8(2)
C(180)	41(2)	32(2)	36(2)	-4(2)	5(2)	-1(2)
C(181)	38(2)	49(3)	38(2)	-1(2)	-11(2)	3(2)
C(182)	38(2)	48(3)	48(2)	6(2)	-3(2)	-3(2)
C(183)	47(2)	40(3)	39(2)	1(2)	-1(2)	9(2)
C(184)	64(3)	56(3)	46(2)	16(2)	8(2)	18(2)
Li(7)	33(3)	41(4)	32(3)	-1(3)	1(2)	5(3)
Li(8)	34(3)	35(4)	24(3)	-4(2)	1(2)	4(2)

The anisotropic displacement factor exponent takes the form

ANNEXE

$$2 \pi^2 [h^2 a^2 U(11) + \dots + 2 h k a^2 b^2 U(12)]$$

Table 5. Hydrogen Coordinates (Å x 10⁴) and equivalent isotropic displacement parameters (Å² x 10³) for ep514

atom	x	y	z	U(eq)
H(1A)	6075	3226	6335	32
H(1B)	5483	2970	6969	32
H(2A)	2645	835	6108	35
H(2B)	2007	583	6732	35
H(9)	5064	4451	6875	30
H(10M)	3168	3851	7623	38
H(10N)	4613	3732	7695	38
H(11A)	3923	4524	8475	45
H(11B)	4953	4864	8049	45
H(12I)	3330	5616	8187	45
H(12J)	2361	5048	7927	45
H(13A)	4268	5664	7207	43
H(13B)	2827	5793	7130	43
H(14A)	2470	4668	6751	36
H(14B)	3524	5006	6340	36
H(15)	4600	3371	5355	31
H(16A)	2488	3609	5267	39
H(16B)	2788	4396	5427	39
H(17A)	2623	4224	4342	46
H(17B)	3642	3653	4347	46
H(18A)	4105	5069	4644	47
H(18B)	4575	4671	4029	47
H(19A)	5898	4017	4629	46
H(19B)	6199	4805	4786	46
H(20A)	7375	1076	6832	86
H(20B)	8603	1518	6983	86
H(20C)	7433	1865	6688	86
H(22)	6960	2965	5592	55
H(23)	7921	2564	4699	79
H(24)	7481	1482	4271	60
H(25)	5930	832	4714	46
H(26)	4918	1225	5592	40
H(27A)	3692	2162	4863	52
H(27B)	2423	2406	4578	52
H(28A)	2951	1018	4734	89
H(28B)	3070	1382	4086	89
H(28C)	1749	1287	4400	89
H(29A)	637	1628	5272	69
H(29B)	696	2421	5139	69
H(30A)	860	1941	6353	103
H(30B)	-415.0000	2152	6051	103
H(30C)	664	2709	6172	103
H(31)	2942	-675.9999	6272	34
H(32A)	3380	5	5414	42
H(32B)	4819	-139	5468	42
H(33A)	2957	-1133	5102	45
H(33B)	3975	-826	4650	45
H(34A)	5536	-1355	5176	54
H(34B)	4511	-1914.0001	4963	54
H(35A)	3695	-1918	5978	50

H(35B)	5141	-2048	6023	50
H(36A)	5542	-915	6342	37
H(36B)	4527	-1224	6794	37
H(37)	3509	433	7745	34
H(38A)	1963	-349.0000	7401	37
H(38B)	2931	-948	7389	37
H(39A)	1810	-977	8325	47
H(39B)	2181	-199	8492	47
H(40A)	3480	-915	9052	55
H(40B)	3902	-1288	8416	55
H(41A)	5427	-488	8749	50
H(41B)	4442	103	8763	50
H(42A)	5248	-623	7659	39
H(42B)	5578	157	7837	39
H(44)	1098	850	7461	47
H(45)	58	1280	8321	59
H(46)	583	2328	8789	52
H(47)	2264	2943	8392	42
H(48)	3252	2554	7505	38
H(49A)	7539	1348	7882	60
H(49B)	7589	2138	7737	60
H(51A)	5869	1384	8475	46
H(51B)	4570	1614	8214	46
H(52A)	6536	2500	8619	68
H(52B)	5223	2424	8947	68
H(52C)	5329	2761	8285	68
H(96A)	5048	4764	5715	37
H(96B)	6070	4193	5720	37
H(3A)	7287	8039	1229	42
H(3B)	8121	8314	1807	42
H(4A)	4234	5556	1353	36
H(4B)	4785	5814	2016	36
H(53)	5550	9719	1606	43
H(54A)	4421	8942	958	46
H(54B)	5650	8750	590	46
H(55A)	4575	9547	22	54
H(55B)	4553	10062	617	54
H(56A)	6078	10412	-45.0000	66
H(56B)	6676	9679	-57	66
H(57A)	7860	10403	623	63
H(57B)	6659	10616	1005	63
H(58A)	7712	9294	978	46
H(58B)	7700	9810	1571	46
H(59)	7658	9108	2611	40
H(60A)	6560	10102	2469	43
H(60B)	5421	9812	2856	43
H(61A)	6594	10568	3501	49
H(61B)	7810	10148	3361	49
H(62A)	7037	9867	4340	56
H(62B)	5726	9656	4036	56
H(63A)	6831	8679	4185	53
H(63B)	7966	8974	3798	53
H(64A)	6832	8194	3147	44
H(64B)	5590	8592	3283	44
H(66)	9175	8115	2526	47
H(67)	10372	7749	3331	55
H(68)	10041	6702	3746	57
H(69)	8412	6001	3362	49
H(70)	7165	6353	2564	44
H(71A)	9586	7038	367	51
H(71B)	9424	6241	197	51
H(72A)	9472	6818	1426	76
H(72B)	10581	6416	1109	76
H(72C)	9316	6024	1254	76

ANNEXE

H(73A)	6433	6638	-26	50	H(10G)	3080	4704	3168	51
H(73B)	7646	6351	-352	50	H(10H)	3246	5152	2570	51
H(74A)	7368	7748	-37	84	H(10A)	1988	3854	2578	42
H(74B)	7068	7421	-716	84	H(10B)	3278	3999	2245	42
H(74C)	8446	7429	-451	84	H(110)	-1451	3007	675	41
H(75)	5723	5384	376	32	H(111)	-2594	2604	-178	52
H(76A)	7844	5184	289	39	H(112)	-2238	1553	-662	55
H(76B)	7601	4401	428	39	H(113)	-627.0001	903	-289	48
H(77A)	6679	5065	-637	46	H(114)	526	1285	559	40
H(77B)	7725	4507	-658.0001	46	H(11E)	3204	2309	-468	45
H(78A)	6294	3662	-382.0000	49	H(11F)	1976	1979	-192.0000	45
H(78B)	5801	4019	-987	49	H(11G)	4079	1222	-526	73
H(79A)	4195	3890	-244	45	H(11H)	2866	1251	-947	73
H(79B)	4439	4675	-379	45	H(11I)	2805	905	-289	73
H(80A)	4300	4569	714	38	H(11C)	4879	2567	161	60
H(80B)	5347	4011	697	38	H(11D)	5133	1779	243	60
H(81)	5326	4376	1867	34	H(11J)	4721	2739	1226	91
H(82A)	7928	4199	1727	37	H(11K)	6011	2401	1067	91
H(82B)	6885	3823	1304	37	H(11L)	4897	1947	1321	91
H(83A)	6208	3190	2144	46	H(119)	2419	-604	1289	34
H(83B)	7655	3086	2057	46	H(12A)	598	-92	466	43
H(84A)	7147	3289	3129	49	H(12B)	2048	57	423	43
H(84B)	8107	3852	2897	49	H(12S)	1400	-794	-336	48
H(85A)	6565	4406	3466	48	H(12T)	2392	-1085	130	48
H(85B)	5511	4034	3044	48	H(12E)	768	-1885	-4	55
H(86A)	7256	5032	2617	43	H(12F)	-217	-1326	195	55
H(86B)	5816	5152	2708	43	H(12G)	164	-1995	1056	52
H(88)	3574	5741	531	58	H(12H)	1614	-1841	1008	52
H(89)	2715	6121	-381	76	H(12C)	804	-1150	1810	44
H(90)	2916	7245	-649.0001	68	H(12D)	-188	-861	1345	44
H(91)	4121	7997	-18	52	H(125)	1945	533	2745	35
H(92)	5030	7634	870	48	H(12M)	-169.0000	258	2816	42
H(93A)	2874	7604	3067	71	H(12N)	105	-526	2674	42
H(93B)	2600	6810	2927	71	H(12Q)	-82	-348	3757	53
H(94A)	3111	7742	1974	93	H(12R)	935	254	3761	53
H(94B)	1752	7477	2138	93	H(12O)	1878	-730	4098	64
H(94C)	2730	6958	1854	93	H(12P)	1403	-1156	3491	64
H(95A)	4523	7388	3670	45	H(12K)	3479	-872	3362	54
H(95B)	5759	7101	3371	45	H(12L)	3222	-85.0000	3504	54
H(96C)	3680	6294	3698	71	H(13G)	2374	-862	2422	40
H(96D)	4982	6323	4051	71	H(13H)	3410	-270	2424	40
H(96E)	4869	5994	3360	71	H(132)	2567	2703	2360	44
H(5A)	486	3064	1939	33	H(133)	3616	3165	3213	48
H(5B)	-376	3272	1375	33	H(134)	5109	2559	3711	55
H(6A)	3477	644	1769	38	H(135)	5459	1452	3348	62
H(6B)	2917	864	1117	38	H(136)	4366	952	2521	49
H(97)	52	4027	582	32	H(13C)	1213	1764	3171	51
H(98A)	2020	3500	-166	37	H(13D)	-42	1540	3497	51
H(98B)	803	3076	5	37	H(13I)	606	2888	3203	92
H(99A)	-413	3783	-576	46	H(13J)	582	2602	3888	92
H(99B)	657	3488	-1010.0001	46	H(13K)	-675.9999	2670	3509	92
H(100)	1791	4516	-908	52	H(13E)	-1887	2149	2773	48
H(10P)	425	4686	-1128	52	H(13F)	-1804	1370	2948	48
H(10E)	-105	5033	-123.0000	44	H(140)	-1776	1808	1709	68
H(10F)	1127	5439	-305	44	H(14P)	-2962	1483	2031	68
H(10I)	1294	5033	716	39	H(14Q)	-1778	1034	1900	68
H(10J)	2328	4710	275	39	H(7A)	9996	5738	7050	37
H(103)	2293	4730	1553	33	H(7B)	10848	5507	6477	37
H(10C)	111	4817	1550	41	H(8A)	7118	8250	6815	38
H(10D)	40	4373	2156	41	H(8B)	7927	8016	6227	38
H(10K)	1258	5677	2107	52	H(141)	10377	4765	5619	34
H(10L)	-13	5536	2459	52	H(14G)	8414	5325	4928	38
H(10Q)	1679	5606	3172	55	H(14H)	9654	5728	5133	38
H(10R)	980	4883	3186	55	H(14C)	9728	5342	4071	46

ANNEXE

H(14D)	10819	5032	4465	46
H(14I)	8578	4330	4096	53
H(14J)	9923	4152	3847	53
H(14E)	10497	3783	4818	46
H(14F)	9256	3386	4601	46
H(14K)	9139	3763	5667	38
H(14L)	8080	4093	5265	38
H(147)	8106	4096	6545	35
H(14M)	10359	4424	7185	46
H(14N)	10256	3963	6556	46
H(14R)	9054	3134	7064	58
H(14S)	10317	3265	7443	58
H(15E)	8606	3259	8129	61
H(15F)	9336	3973	8178	61
H(15G)	7238	4173	8146	54
H(15H)	7079	3711	7519	54
H(15A)	8402	4990	7621	44
H(15B)	7128	4855	7253	44
H(154)	10089	7519	5825	43
H(155)	11279	7884	5000	53
H(156)	12760	7185	4552	55
H(157)	13048	6121	4951	53
H(158)	11902	5747	5786	41
H(15C)	7446	6432	4609	48
H(15D)	8641	6772	4943	48
H(16N)	6521	7500	4613	73
H(16O)	7799	7521	4249	73
H(16P)	7720	7839	4943	73
H(16L)	5804	6074	5208	47
H(16M)	5435	6854	5298	47
H(16G)	5996	6024	6303	66
H(16H)	4624	6188	6095	66
H(16I)	5519	6784	6370	66
H(163)	9797	9681	6618	40
H(16C)	7677	9776	6574	47
H(16D)	7605	9248	5989	47
H(16Q)	8779	10563	6001	60
H(16R)	7558	10342	5618	60
H(16S)	8665	9622	4951	58
H(16T)	9330	10355	4963	58
H(16E)	10857	10000	5637	53
H(16F)	10782	9477	5047	53
H(16J)	9624	8693	5616	47
H(16K)	10861	8888	5996	47
H(169)	7616	9046	7623	37
H(17K)	9901	9767	7880	45
H(17L)	8772	10053	7498	45
H(17C)	8775	10516	8536	46
H(17D)	7539	10072	8404	46
H(17I)	9656	9607	9050	53
H(17J)	8380	9797	9375	53
H(17E)	7366	8889	8848	50
H(17F)	8528	8607	9208	50
H(17G)	9669	8529	8284	42
H(17H)	8380	8137	8159	42
H(176)	6148	8036	7555	42
H(177)	4889	7598	8324	54
H(178)	5111	6510	8657	54
H(179)	6641	5835	8215	53
H(180)	7889	6238	7447	44
H(18H)	12485	6852	7973	50
H(18I)	12198	7636	8120	50
H(18E)	12386	7032	6898	67
H(18F)	13406	7531	7220	67

H(18G)	12086	7812	7042	67
H(18C)	9298	7047	8339	50
H(18D)	10540	7301	8687	50
H(18J)	10049	5933	8267	82
H(18K)	9971	6202	8977	82
H(18L)	11271	6190	8631	82

Table 1. Crystal data for **10**

Compound	ep465
Molecular formula	C ₂₇ H ₄₁ ClNPRh
Molecular weight	548.94
Crystal habit	Yellow Block
Crystal dimensions(mm)	0.26x0.20x0.20
Crystal system	orthorhombic
Space group	P2 ₁ 2 ₁ 2 ₁
a(Å)	11.707(1)
b(Å)	13.391(1)
c(Å)	16.639(1)
α(°)	90.00
β(°)	90.00
γ(°)	90.00
V(Å ³)	2608.5(3)
Z	4
d(g·cm ⁻³)	1.398
F(000)	1148
μ(cm ⁻¹)	0.833
Absorption corrections	multi-scan ; 0.8125 min, 0.8511 max
Diffractometer	KappaCCD
X-ray source	MoKα
λ(Å)	0.71069
Monochromator	graphite
T (K)	150.0(1)
Scan mode	phi and omega scans
Maximum θ	30.03
HKL ranges	-15 16 ; -18 12 ; -23 22
Reflections measured	17020

ANNEXE

Unique data	7621
Rint	0.0470
Reflections used	6951
Criterion	I > 2σ(I)
Refinement type	Fsqd
Hydrogen atoms	constr
Parameters refined	284
Reflections / parameter	24
wR2	0.0810
R1	0.0318
Flack's parameter	-0.03(2)
Weights a, b	0.0445 ; 0.0000
GoF	1.026
difference peak / hole (e Å ⁻³)	0.579(0.079) / -0.769(0.079)

Table 2. Atomic Coordinates (A x 10⁴) and equivalent isotropic displacement parameters (Å² x 10³) for ep465

atom	x	y	z	U(eq)
Rh(1)	9653(1)	402(1)	776(1)	20(1)
Cl(1)	8978(1)	-273(1)	2016(1)	26(1)
P(1)	9574(1)	1992(1)	1318(1)	18(1)
N(1)	9826(2)	4007(2)	889(1)	31(1)
C(1)	9529(2)	3029(2)	588(1)	23(1)
C(2)	8315(2)	2199(2)	1959(1)	19(1)
C(3)	7221(2)	1883(2)	1516(1)	26(1)
C(4)	6208(2)	1930(2)	2089(2)	31(1)
C(5)	6061(2)	2974(2)	2447(2)	32(1)
C(6)	7155(2)	3306(2)	2871(2)	29(1)
C(7)	8183(2)	3254(2)	2304(1)	23(1)
C(8)	10840(2)	2270(2)	1938(1)	19(1)
C(9)	10925(2)	1545(2)	2651(2)	32(1)
C(10)	11982(2)	1773(3)	3154(2)	34(1)
C(11)	13063(2)	1718(2)	2651(2)	30(1)
C(12)	12980(2)	2461(2)	1966(2)	33(1)
C(13)	11936(2)	2241(2)	1439(1)	28(1)
C(14)	10188(2)	4746(2)	371(1)	25(1)
C(15)	10795(2)	5565(2)	674(2)	30(1)
C(16)	11146(3)	6331(2)	158(2)	42(1)
C(17)	10918(3)	6280(2)	-655(2)	48(1)
C(18)	10328(3)	5476(2)	-957(2)	41(1)
C(19)	9943(2)	4722(2)	-453(2)	33(1)
C(20)	10667(2)	861(2)	-220(1)	23(1)
C(21)	9513(3)	887(2)	-429(1)	28(1)
C(22)	8883(3)	122(2)	-923(2)	37(1)
C(23)	9185(3)	-961(2)	-713(2)	38(1)
C(24)	9420(3)	-1086(2)	183(2)	33(1)
C(25)	10476(3)	-1045(2)	517(2)	30(1)
C(26)	11578(3)	-827(2)	78(2)	36(1)
C(27)	11508(3)	56(2)	-502(2)	32(1)

U(eq) is defined as 1/3 the trace of the Uij tensor.

Table 3. Bond lengths (Å) and angles (deg) for ep465

Rh(1)-C(21)	2.113(2)	Rh(1)-C(20)	2.129(2)
Rh(1)-C(25)	2.207(3)	Rh(1)-C(24)	2.240(2)
Rh(1)-P(1)	2.3145(6)	Rh(1)-Cl(1)	2.3878(6)
P(1)-C(2)	1.840(2)	P(1)-C(8)	1.843(2)
P(1)-C(1)	1.845(2)	N(1)-C(14)	1.380(3)
N(1)-C(1)	1.444(3)	N(1)-H(1N)	0.83(3)
C(1)-H(1)	0.9500	C(2)-C(7)	1.534(3)
C(2)-C(3)	1.537(3)	C(2)-H(2)	1.0000
C(3)-C(4)	1.523(4)	C(3)-H(3A)	0.9900
C(3)-H(3B)	0.9900	C(4)-C(5)	1.530(4)
C(4)-H(4A)	0.9900	C(4)-H(4B)	0.9900
C(5)-C(6)	1.528(4)	C(5)-H(5A)	0.9900
C(5)-H(5B)	0.9900	C(6)-C(7)	1.531(3)
C(6)-H(6A)	0.9900	C(6)-H(6B)	0.9900
C(7)-H(7A)	0.9900	C(7)-H(7B)	0.9900
C(8)-C(13)	1.528(3)	C(8)-C(9)	1.537(3)
C(8)-H(8)	1.0000	C(9)-C(10)	1.524(4)
C(9)-H(9A)	0.9900	C(9)-H(9B)	0.9900
C(10)-C(11)	1.519(4)	C(10)-H(10A)	0.9900
C(10)-H(10B)	0.9900	C(11)-C(12)	1.516(4)
C(11)-H(11A)	0.9900	C(11)-H(11B)	0.9900
C(12)-C(13)	1.533(3)	C(12)-H(12A)	0.9900
C(12)-H(12B)	0.9900	C(13)-H(13A)	0.9900
C(13)-H(13B)	0.9900	C(14)-C(15)	1.400(4)
C(14)-C(19)	1.401(3)	C(15)-C(16)	1.399(4)
C(15)-H(15)	0.9500	C(16)-C(17)	1.381(5)
C(16)-H(16)	0.9500	C(17)-C(18)	1.374(5)
C(17)-H(17)	0.9500	C(18)-C(19)	1.388(4)
C(18)-H(18)	0.9500	C(19)-H(19)	0.9500
C(20)-C(21)	1.396(4)	C(20)-C(27)	1.533(4)
C(20)-H(20)	0.9500	C(21)-C(22)	1.507(4)
C(21)-H(21)	0.9500	C(22)-C(23)	1.533(4)
C(22)-H(22A)	0.9900	C(22)-H(22B)	0.9900
C(23)-C(24)	1.524(4)	C(23)-H(23A)	0.9900
C(23)-H(23B)	0.9900	C(24)-C(25)	1.357(4)
C(24)-H(24)	0.9500	C(25)-C(26)	1.510(4)
C(25)-H(25)	0.9500	C(26)-C(27)	1.529(4)
C(26)-H(26A)	0.9900	C(26)-H(26B)	0.9900
C(27)-H(27A)	0.9900	C(27)-H(27B)	0.9900
C(21)-Rh(1)-C(20)	38.4(1)	C(21)-Rh(1)-C(25)	96.8(1)
C(20)-Rh(1)-C(25)	81.8(1)	C(21)-Rh(1)-C(24)	81.2(1)
C(20)-Rh(1)-C(24)	89.0(1)	C(25)-Rh(1)-C(24)	35.5(1)
C(21)-Rh(1)-P(1)	94.80(7)	C(20)-Rh(1)-P(1)	93.44(7)
C(25)-Rh(1)-P(1)	154.34(8)	C(24)-Rh(1)-P(1)	170.1(1)
C(21)-Rh(1)-Cl(1)	155.59(8)	C(20)-Rh(1)-Cl(1)	165.12(7)
C(25)-Rh(1)-Cl(1)	88.92(7)	C(24)-Rh(1)-Cl(1)	90.23(7)
P(1)-Rh(1)-Cl(1)	89.88(2)	C(2)-P(1)-C(8)	106.8(1)
C(2)-P(1)-C(1)	104.2(1)	C(8)-P(1)-C(1)	103.8(1)
C(2)-P(1)-Rh(1)	113.34(8)	C(8)-P(1)-Rh(1)	111.83(8)
C(1)-P(1)-Rh(1)	115.91(8)	C(14)-N(1)-C(1)	120.6(2)
C(14)-N(1)-H(1N)	116(3)	C(1)-N(1)-H(1N)	115(3)
N(1)-C(1)-P(1)	116.6(2)	N(1)-C(1)-H(1)	121.7
P(1)-C(1)-H(1)	121.7	C(7)-C(2)-C(3)	110.4(2)
C(7)-C(2)-P(1)	115.9(2)	C(3)-C(2)-P(1)	110.4(2)
C(7)-C(2)-H(2)	106.5	C(3)-C(2)-H(2)	106.5
P(1)-C(2)-H(2)	106.5	C(4)-C(3)-C(2)	109.8(2)
C(4)-C(3)-H(3A)	109.7	C(2)-C(3)-H(3A)	109.7

ANNEXE

C(4)-C(3)-H(3B)	109.7
H(3A)-C(3)-H(3B)	108.2
C(3)-C(4)-H(4A)	109.3
C(3)-C(4)-H(4B)	109.3
H(4A)-C(4)-H(4B)	107.9
C(6)-C(5)-H(5A)	109.5
C(6)-C(5)-H(5B)	109.5
H(5A)-C(5)-H(5B)	108.1
C(5)-C(6)-H(6A)	109.4
C(5)-C(6)-H(6B)	109.4
H(6A)-C(6)-H(6B)	108.0
C(6)-C(7)-H(7A)	109.5
C(6)-C(7)-H(7B)	109.5
H(7A)-C(7)-H(7B)	108.1
C(13)-C(8)-P(1)	111.5(2)
C(13)-C(8)-H(8)	108.0
P(1)-C(8)-H(8)	108.0
C(10)-C(9)-H(9A)	109.5
C(10)-C(9)-H(9B)	109.5
H(9A)-C(9)-H(9B)	108.1
C(11)-C(10)-H(10A)	109.4
C(11)-C(10)-H(10B)	109.4
H(10A)-C(10)-H(10B)	108.0
C(12)-C(11)-H(11A)	109.8
C(12)-C(11)-H(11B)	109.8
H(11A)-C(11)-H(11B)	108.3
C(11)-C(12)-H(12A)	109.5
C(11)-C(12)-H(12B)	109.5
H(12A)-C(12)-H(12B)	108.1
C(8)-C(13)-H(13A)	109.5
C(8)-C(13)-H(13B)	109.5
H(13A)-C(13)-H(13B)	108.1
N(1)-C(14)-C(19)	122.1(2)
C(16)-C(15)-C(14)	120.1(2)
C(14)-C(15)-H(15)	119.9
C(17)-C(16)-H(16)	119.7
C(18)-C(17)-C(16)	119.6(3)
C(16)-C(17)-H(17)	120.2
C(17)-C(18)-H(18)	119.5
C(18)-C(19)-C(14)	120.4(3)
C(14)-C(19)-H(19)	119.8
C(21)-C(20)-Rh(1)	70.2(1)
C(21)-C(20)-H(20)	117.8
Rh(1)-C(20)-H(20)	86.6
C(20)-C(21)-Rh(1)	71.4(1)
C(20)-C(21)-H(21)	116.8
Rh(1)-C(21)-H(21)	88.3
C(21)-C(22)-H(22A)	108.8
C(21)-C(22)-H(22B)	108.8
H(22A)-C(22)-H(22B)	107.7
C(24)-C(23)-H(23A)	109.3
C(24)-C(23)-H(23B)	109.3
H(23A)-C(23)-H(23B)	108.0
C(25)-C(24)-Rh(1)	70.9(2)
C(25)-C(24)-H(24)	117.9
Rh(1)-C(24)-H(24)	88.3
C(24)-C(25)-Rh(1)	73.6(2)
C(24)-C(25)-H(25)	117.0
Rh(1)-C(25)-H(25)	89.1
C(25)-C(26)-H(26A)	108.7
C(25)-C(26)-H(26B)	108.7
H(26A)-C(26)-H(26B)	107.6
C(26)-C(27)-H(27A)	109.1
C(26)-C(27)-H(27B)	109.1

C(2)-C(3)-H(3B)	109.7
C(3)-C(4)-C(5)	111.7(2)
C(5)-C(4)-H(4A)	109.3
C(5)-C(4)-H(4B)	109.3
C(6)-C(5)-C(4)	110.6(2)
C(4)-C(5)-H(5A)	109.5
C(4)-C(5)-H(5B)	109.5
C(5)-C(6)-C(7)	111.2(2)
C(7)-C(6)-H(6A)	109.4
C(7)-C(6)-H(6B)	109.4
C(6)-C(7)-C(2)	110.6(2)
C(2)-C(7)-H(7A)	109.5
C(2)-C(7)-H(7B)	109.5
C(13)-C(8)-C(9)	110.4(2)
C(9)-C(8)-P(1)	110.9(2)
C(9)-C(8)-H(8)	108.0
C(10)-C(9)-C(8)	110.5(2)
C(8)-C(9)-H(9A)	109.5
C(8)-C(9)-H(9B)	109.5
C(11)-C(10)-C(9)	111.4(2)
C(9)-C(10)-H(10A)	109.4
C(9)-C(10)-H(10B)	109.4
C(12)-C(11)-C(10)	109.2(2)
C(10)-C(11)-H(11A)	109.8
C(10)-C(11)-H(11B)	109.8
C(11)-C(12)-C(13)	110.8(2)
C(13)-C(12)-H(12A)	109.5
C(13)-C(12)-H(12B)	109.5
C(8)-C(13)-C(12)	110.8(2)
C(12)-C(13)-H(13A)	109.5
C(12)-C(13)-H(13B)	109.5
N(1)-C(14)-C(15)	119.5(2)
C(15)-C(14)-C(19)	118.4(2)
C(16)-C(15)-H(15)	119.9
C(17)-C(16)-C(15)	120.5(3)
C(15)-C(16)-H(16)	119.7
C(18)-C(17)-H(17)	120.2
C(17)-C(18)-C(19)	120.9(3)
C(19)-C(18)-H(18)	119.5
C(18)-C(19)-H(19)	119.8
C(21)-C(20)-C(27)	124.3(2)
C(27)-C(20)-Rh(1)	113.2(2)
C(27)-C(20)-H(20)	117.8
C(20)-C(21)-C(22)	126.3(3)
C(22)-C(21)-Rh(1)	110.3(2)
C(22)-C(21)-H(21)	116.8
C(21)-C(22)-C(23)	114.0(2)
C(23)-C(22)-H(22A)	108.8
C(23)-C(22)-H(22B)	108.8
C(24)-C(23)-C(22)	111.6(2)
C(22)-C(23)-H(23A)	109.3
C(22)-C(23)-H(23B)	109.3
C(25)-C(24)-C(23)	124.1(3)
C(23)-C(24)-Rh(1)	110.8(2)
C(23)-C(24)-H(24)	117.9
C(24)-C(25)-C(26)	126.0(2)
C(26)-C(25)-Rh(1)	107.3(2)
C(26)-C(25)-H(25)	117.0
C(25)-C(26)-C(27)	114.2(2)
C(27)-C(26)-H(26A)	108.7
C(27)-C(26)-H(26B)	108.7
C(26)-C(27)-C(20)	112.6(2)
C(20)-C(27)-H(27A)	109.1
C(20)-C(27)-H(27B)	109.1

H(27A)-C(27)-H(27B) 107.8
Table 4. Anisotropic displacement parameters ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) for ep465

atom	U11	U22	U33	U23	U13	U12
Rh(1)	25(1)	18(1)	16(1)	1(1)	1(1)	-2(1)
Cl(1)	34(1)	22(1)	22(1)	3(1)	5(1)	-1(1)
P(1)	19(1)	18(1)	16(1)	2(1)	0(1)	0(1)
N(1)	51(2)	21(1)	21(1)	2(1)	3(1)	-8(1)
C(1)	32(1)	18(1)	19(1)	1(1)	-1(1)	-1(1)
C(2)	17(1)	22(1)	19(1)	-1(1)	0(1)	1(1)
C(3)	21(1)	32(1)	24(1)	-4(1)	-2(1)	0(1)
C(4)	21(1)	35(2)	36(1)	-9(1)	0(1)	-5(1)
C(5)	23(1)	38(2)	37(1)	-8(1)	4(1)	1(1)
C(6)	28(1)	29(1)	29(1)	-7(1)	4(1)	0(1)
C(7)	22(1)	22(1)	25(1)	-5(1)	1(1)	-1(1)
C(8)	20(1)	20(1)	19(1)	-1(1)	0(1)	-1(1)
C(9)	25(1)	44(2)	25(1)	10(1)	-5(1)	-5(1)
C(10)	29(1)	51(2)	24(1)	4(1)	-7(1)	0(1)
C(11)	22(1)	37(2)	31(1)	-1(1)	-7(1)	2(1)
C(12)	20(1)	42(2)	37(1)	5(1)	-1(1)	-6(1)
C(13)	20(1)	38(2)	24(1)	4(1)	1(1)	-2(1)
C(14)	29(1)	20(1)	26(1)	4(1)	6(1)	2(1)
C(15)	34(1)	22(1)	32(1)	2(1)	5(1)	2(1)
C(16)	46(2)	31(2)	50(2)	8(1)	1(2)	-9(1)
C(17)	55(2)	35(2)	54(2)	22(2)	4(2)	-8(2)
C(18)	56(2)	36(2)	32(1)	13(1)	2(1)	1(2)
C(19)	46(2)	26(1)	26(1)	5(1)	-1(1)	0(1)
C(20)	35(1)	22(1)	13(1)	2(1)	5(1)	-3(1)
C(21)	43(2)	26(1)	14(1)	0(1)	1(1)	2(1)
C(22)	47(2)	40(2)	23(1)	-2(1)	-6(1)	-8(1)
C(23)	52(2)	34(2)	26(1)	-6(1)	-2(1)	-14(1)
C(24)	59(2)	18(1)	23(1)	-2(1)	7(1)	-7(1)
C(25)	47(2)	20(1)	24(1)	1(1)	10(1)	2(1)
C(26)	41(2)	33(2)	34(1)	3(1)	14(1)	9(1)
C(27)	39(2)	30(1)	28(1)	-2(1)	10(1)	1(1)

The anisotropic displacement factor exponent takes the form
 $2 \pi^2 [h^2 a^{*2} U(11) + \dots + 2 h k a^* b^* U(12)]$

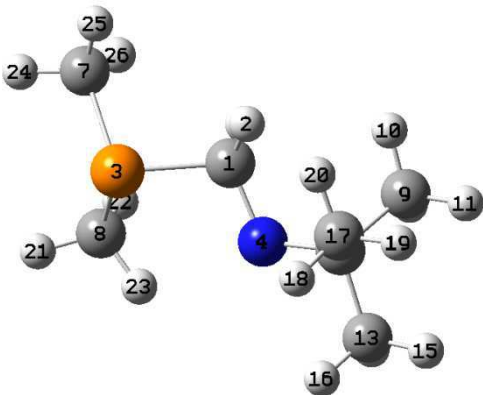
Table 5. Hydrogen Coordinates ($\text{\AA} \times 10^4$) and equivalent isotropic displacement parameters ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) for ep465

atom	x	y	z	U(eq)
H(1N)	10120(30)	4010(30)	1340(20)	46
H(1)	9322	2925	43	28
H(2)	8396	1738	2429	23
H(3A)	7087	2333	1053	31
H(3B)	7307	1194	1307	31
H(4A)	6321	1442	2528	37
H(4B)	5504	1742	1796	37
H(5A)	5872	3454	2014	39
H(5B)	5421	2970	2836	39
H(6A)	7294	2870	3342	34
H(6B)	7062	3999	3067	34
H(7A)	8885	3439	2601	27
H(7B)	8079	3737	1860	27
H(8)	10752	2960	2157	23
H(9A)	10233	1606	2990	38
H(9B)	10967	850	2450	38

ANNEXE

H(10A)	11911	2449	3389	41
H(10B)	12034	1288	3601	41
H(11A)	13735	1875	2989	36
H(11B)	13158	1035	2434	36
H(12A)	13681	2424	1635	39
H(12B)	12921	3146	2186	39
H(13A)	11888	2741	1003	33
H(13B)	12020	1573	1190	33
H(15)	10968	5600	1231	35
H(16)	11544	6891	369	51
H(17)	11167	6797	-1004	57
H(18)	10182	5436	-1517	49
H(19)	9509	4185	-669	39
H(20)	10950	1375	119	28
H(21)	9083	1441	-241	33
H(22A)	9055	237	-1498	44
H(22B)	8052	219	-847.0001	44
H(23A)	8544	-1403	-870	45
H(23B)	9868	-1167	-1021	45
H(24)	8788	-1200	529	40
H(25)	10528	-1165	1078	36
H(26A)	11806	-1430.0001	-227	43
H(26B)	12183	-691	479	43
H(27A)	11269	-189	-1037	39
H(27B)	12277	357	-558	

Model compound for 4b: C₇H₁₇NP⁻



Center Number	Atomic Number	Atomic Type	Coordinates (Angstroms)		
			X	Y	Z
1	6	0	-0.403023	-0.530435	0.270987
2	1	0	-0.176704	-1.533448	-0.173704
3	15	0	-1.979298	0.003939	-0.605483

4	7	0	0.570549	0.478073	0.089262
5	6	0	1.930369	0.016166	0.011877
6	1	0	-0.701639	-0.764195	1.335033
7	6	0	-3.276743	-1.019574	0.289581
8	6	0	-2.233581	1.614788	0.285303
9	6	0	2.372234	-0.808601	1.254882
10	1	0	1.770751	-1.722170	1.346935
11	1	0	3.432297	-1.107526	1.214644
12	1	0	2.210918	-0.210949	2.161018
13	6	0	2.820146	1.268177	-0.059736
14	1	0	2.667577	1.875419	0.840517
15	1	0	3.888162	1.018107	-0.149214
16	1	0	2.520519	1.873889	-0.923094
17	6	0	2.227558	-0.838641	-1.256783
18	1	0	2.005957	-0.241746	-2.149219
19	1	0	3.274649	-1.179721	-1.307450
20	1	0	1.589682	-1.731334	-1.286944
21	1	0	-3.077272	2.176963	-0.131522
22	1	0	-2.390713	1.464860	1.363060
23	1	0	-1.298988	2.169704	0.149180
24	1	0	-4.280850	-0.645326	0.056388
25	1	0	-3.222948	-2.062441	-0.044765
26	1	0	-3.137519	-0.996969	1.379894

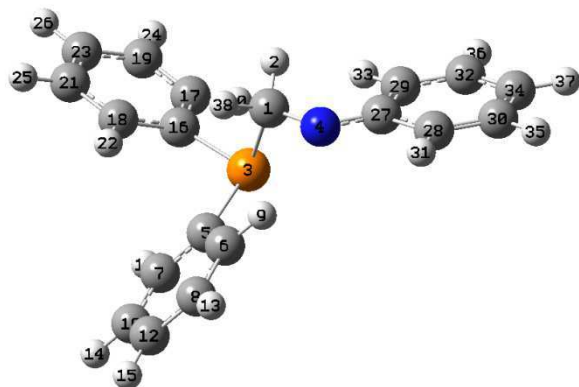
Frequencies 25.4469 56.6772 90.4408

Thermochemistry:

Sum of electronic and zero-point Energies	-672.705230
Sum of electronic and thermal Energies	-672.691931
Sum of electronic and thermal Enthalpies	-672.690987
Sum of electronic and thermal Free Energies	-672.744662

4c: C₁₉H₁₇NP⁻

ANNEXE



Standard orientation:

Center Number	Atomic Number	Atomic Type	Coordinates (Angstroms)		
			X	Y	Z
1	6	0	-0.651042	-0.298011	1.051759
2	1	0	-0.799265	-1.389246	1.179406
3	15	0	0.375732	-0.173411	-0.611259
4	7	0	-1.806211	0.498314	1.085537
5	6	0	1.170250	1.475791	-0.376853
6	6	0	0.503430	2.500820	0.318067
7	6	0	2.398702	1.779304	-0.990663
8	6	0	1.064859	3.776010	0.408806
9	1	0	-0.463754	2.277754	0.773307
10	6	0	2.958703	3.052047	-0.891983
11	1	0	2.925529	1.006287	-1.546356
12	6	0	2.293193	4.060456	-0.190091
13	1	0	0.533816	4.553258	0.954879
14	1	0	3.915383	3.258024	-1.368239
15	1	0	2.725729	5.055958	-0.116700
16	6	0	1.763980	-1.312784	-0.189667
17	6	0	1.761160	-2.589084	-0.781269
18	6	0	2.762039	-1.039624	0.764312
19	6	0	2.714073	-3.549605	-0.443295
20	1	0	0.999373	-2.822217	-1.522649

21	6	0	3.721028	-1.994970	1.098774
22	1	0	2.790295	-0.063496	1.241841
23	6	0	3.704258	-3.255650	0.496741
24	1	0	2.688318	-4.526964	-0.920647
25	1	0	4.483654	-1.755347	1.837180
26	1	0	4.452920	-3.999735	0.758392
27	6	0	-2.927535	0.014030	0.513326
28	6	0	-4.125947	0.795665	0.605806
29	6	0	-3.066973	-1.228171	-0.189729
30	6	0	-5.331715	0.372486	0.074629
31	1	0	-4.052165	1.748280	1.126720
32	6	0	-4.289376	-1.637757	-0.718570
33	1	0	-2.199486	-1.865575	-0.334069
34	6	0	-5.442862	-0.857927	-0.598741
35	1	0	-6.210172	1.009477	0.181443
36	1	0	-4.337893	-2.590636	-1.247044
37	1	0	-6.390858	-1.186573	-1.017876
38	1	0	0.064719	0.025558	1.822388

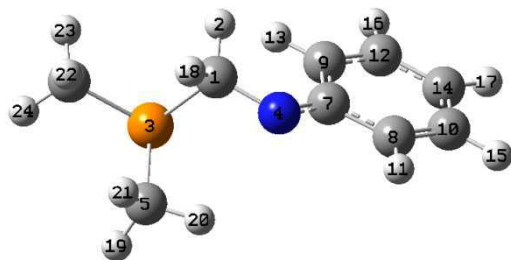
Frequencies 27.0828 32.0578 42.4564

Thermochemistry:

Sum of electronic and zero-point Energies	-1129.778752
Sum of electronic and thermal Energies	-1129.760552
Sum of electronic and thermal Enthalpies	-1129.759608
Sum of electronic and thermal Free Energies	-1129.827515

Model compound for 4d: C₉H₁₃NP⁺

ANNEXE



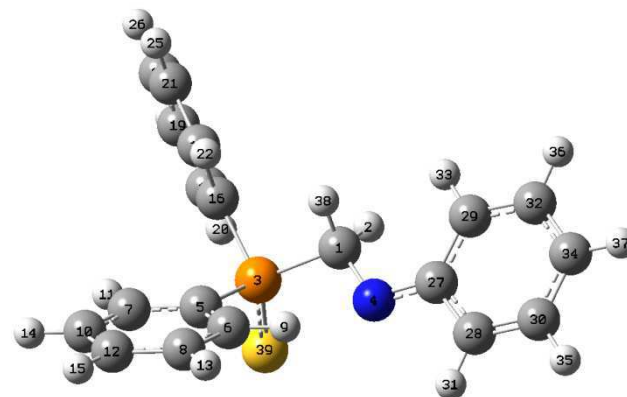
Standard orientation:

Center Number	Atomic Number	Atomic Type	Coordinates (Angstroms)		
			X	Y	Z
1	6	0	1.135653	0.061472	1.011731
2	1	0	0.874676	-0.920752	1.463715
3	15	0	2.182473	-0.341433	-0.533380
4	7	0	0.041415	0.931918	0.771764
5	6	0	2.798730	1.383866	-0.850544
6	6	0	3.699331	-1.044398	0.305352
7	6	0	-1.119059	0.386014	0.374641
8	6	0	-2.256218	1.251883	0.208182
9	6	0	-1.380383	-1.001278	0.093970
10	6	0	-3.502789	0.784723	-0.166822
11	1	0	-2.095453	2.310921	0.402328
12	6	0	-2.644170	-1.451274	-0.281110
13	1	0	-0.568305	-1.721288	0.142627
14	6	0	-3.732181	-0.582530	-0.416930
15	1	0	-4.324210	1.495468	-0.269489
16	1	0	-2.779400	-2.514827	-0.485742
17	1	0	-4.712995	-0.946293	-0.714386
18	1	0	1.844851	0.546036	1.707430
19	1	0	3.446948	1.417515	-1.733129
20	1	0	1.917422	2.009198	-1.024912
21	1	0	3.340550	1.792450	0.014187
22	1	0	4.015634	-0.433234	1.163518
23	1	0	3.485754	-2.057941	0.663388

24	1	0	4.534057	-1.110053	-0.402005

Frequencies	37.7497		57.2453		65.5102
Thermochemistry:					
Sum of electronic and zero-point Energies				-746.540811	
Sum of electronic and thermal Energies				-746.528674	
Sum of electronic and thermal Enthalpies				-746.527729	
Sum of electronic and thermal Free Energies				-746.579808	

5c: C₁₉H₁₇NPS⁻



Standard orientation:

Center Number	Atomic Number	Atomic Type	Coordinates (Angstroms)		
			X	Y	Z
1	6	0	0.832443	-0.666477	0.144404
2	1	0	0.909073	-1.697414	0.558900
3	15	0	-0.783465	-0.066697	0.826132
4	7	0	1.900204	0.205874	0.458962
5	6	0	-1.126977	1.564399	0.057192
6	6	0	-0.079730	2.366590	-0.415512
7	6	0	-2.446738	2.032205	-0.011583
8	6	0	-0.364270	3.616854	-0.970108
9	1	0	0.940699	1.989148	-0.316209

ANNEXE

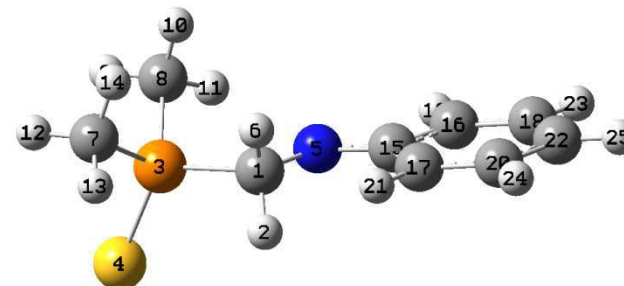
10	6	0	-2.721581	3.281604	-0.562848
11	1	0	-3.258451	1.417922	0.370449
12	6	0	-1.678828	4.076379	-1.046740
13	1	0	0.451363	4.234627	-1.338590
14	1	0	-3.748532	3.635894	-0.614429
15	1	0	-1.893170	5.052614	-1.476243
16	6	0	-1.996728	-1.180256	-0.016393
17	6	0	-2.768074	-2.067458	0.738683
18	6	0	-2.125464	-1.181607	-1.412742
19	6	0	-3.652305	-2.946874	0.111696
20	1	0	-2.663483	-2.047088	1.821644
21	6	0	-3.009000	-2.059969	-2.039654
22	1	0	-1.543264	-0.487048	-2.013016
23	6	0	-3.774094	-2.945644	-1.278160
24	1	0	-4.246754	-3.632516	0.710973
25	1	0	-3.101034	-2.050813	-3.123029
26	1	0	-4.463345	-3.629903	-1.767499
27	6	0	3.123398	-0.217086	0.093200
28	6	0	4.254970	0.612484	0.396874
29	6	0	3.432763	-1.435150	-0.600339
30	6	0	5.545420	0.261746	0.044710
31	1	0	4.057164	1.539306	0.931523
32	6	0	4.741947	-1.770833	-0.944594
33	1	0	2.632298	-2.119629	-0.870095
34	6	0	5.821114	-0.939768	-0.635797
35	1	0	6.364763	0.932250	0.305467
36	1	0	4.920061	-2.709446	-1.471039
37	1	0	6.837808	-1.211499	-0.908971
38	1	0	0.634965	-0.809316	-0.945640
39	16	0	-1.026825	-0.078412	2.789209

Frequencies 24.9409 28.6648 36.0550

Thermochemistry:

Sum of electronic and zero-point Energies	-1527.951808
Sum of electronic and thermal Energies	-1527.932197
Sum of electronic and thermal Enthalpies	-1527.931253
Sum of electronic and thermal Free Energies	-1528.002709

Model compound for 2d: C₉H₁₃NPS⁻



Standard orientation:

Center Number	Atomic Number	Atomic Type	Coordinates (Angstroms)		
			X	Y	Z
1	6	0	0.460239	0.643082	-0.031615
2	1	0	0.434709	1.158279	-1.017099
3	15	0	2.215051	0.086902	0.172452
4	16	0	3.192701	-0.543686	-1.437961
5	7	0	-0.411481	-0.467448	0.110717
6	1	0	0.317740	1.450350	0.729241
7	6	0	3.067839	1.537287	0.919658
8	6	0	2.148004	-1.148623	1.513605
9	1	0	3.147068	-1.557395	1.685562
10	1	0	1.748156	-0.699397	2.428278
11	1	0	1.454647	-1.924462	1.180999
12	1	0	4.113243	1.278878	1.107935
13	1	0	3.038902	2.365293	0.205578
14	1	0	2.583476	1.844944	1.852806
15	6	0	-1.720804	-0.195259	0.009278
16	6	0	-2.663347	-1.269701	0.162871
17	6	0	-2.309734	1.093777	-0.232328
18	6	0	-4.029700	-1.073261	0.091973

ANNEXE

19	1	0	-2.252755	-2.262131	0.338304
20	6	0	-3.691668	1.269468	-0.299294
21	1	0	-1.667352	1.959461	-0.374304
22	6	0	-4.579891	0.203401	-0.138829
23	1	0	-4.693386	-1.929673	0.216619
24	1	0	-4.083070	2.270776	-0.485552
25	1	0	-5.655630	0.351641	-0.194703

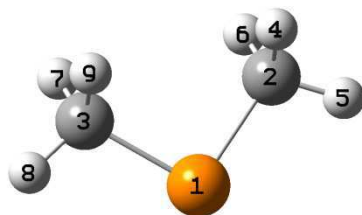
Frequencies	31.0971		37.1048		87.6687
Thermochemistry:					
Sum of electronic and zero-point Energies				-1144.726663	
Sum of electronic and thermal Energies				-1144.713253	
Sum of electronic and thermal Enthalpies				-1144.712308	
Sum of electronic and thermal Free Energies				-1144.767821	

Number	Number	Type	X	Y	Z

1	15	0	0.000000	0.740553	0.000000
2	6	0	1.405392	-0.531050	0.000000
3	6	0	-1.405392	-0.531050	0.000001
4	1	0	1.399146	-1.187157	-0.888041
5	1	0	2.364186	0.005835	-0.000467
6	1	0	1.399663	-1.186531	0.888506
7	1	0	-1.399574	-1.186647	0.888421
8	1	0	-2.364184	0.005838	-0.000300
9	1	0	-1.399239	-1.187042	-0.888127

Frequencies	194.5425		222.8568		233.5207
Thermochemistry:					
Sum of electronic and zero-point Energies				-421.027490	
Sum of electronic and thermal Energies				-421.022466	
Sum of electronic and thermal Enthalpies				-421.021522	
Sum of electronic and thermal Free Energies				-421.054581	

C₂H₆P⁺

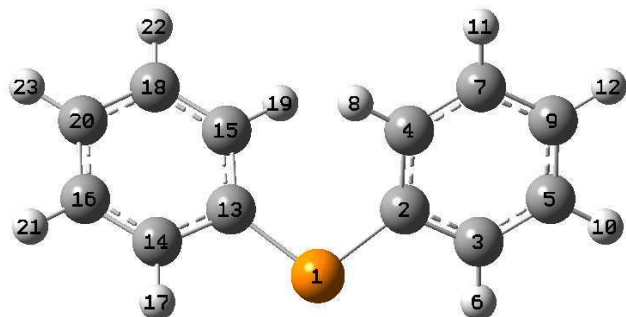


Standard orientation:

Center	Atomic	Atomic	Coordinates (Angstroms)
--------	--------	--------	-------------------------

C₁₂H₁₀P⁺

ANNEXE



Standard orientation:

Center Number	Atomic Number	Atomic Type	Coordinates (Angstroms)		
			X	Y	Z
1	15	0	-0.000006	-1.582619	0.000033
2	6	0	1.447151	-0.482053	0.012723
3	6	0	2.676045	-1.015835	-0.458800
4	6	0	1.520759	0.825429	0.558836
5	6	0	3.871810	-0.308502	-0.393215
6	1	0	2.671164	-2.015181	-0.892076
7	6	0	2.714427	1.540262	0.609661
8	1	0	0.623008	1.275418	0.974195
9	6	0	3.910083	0.988247	0.134731
10	1	0	4.784808	-0.767301	-0.772007
11	1	0	2.714702	2.541368	1.040663
12	1	0	4.840670	1.549822	0.174537
13	6	0	-1.447141	-0.482033	-0.012712
14	6	0	-2.676055	-1.015840	0.458748
15	6	0	-1.520741	0.825466	-0.558780
16	6	0	-3.871821	-0.308517	0.393141
17	1	0	-2.671181	-2.015201	0.891990
18	6	0	-2.714417	1.540288	-0.609632
19	1	0	-0.622980	1.275485	-0.974085
20	6	0	-3.910086	0.988251	-0.134769
21	1	0	-4.784829	-0.767335	0.771885

22	1	0	-2.714679	2.541407	-1.040602
23	1	0	-4.840677	1.549817	-0.174592

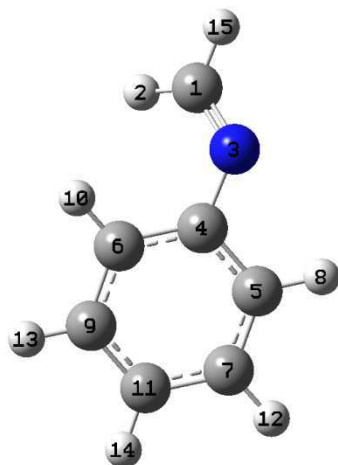
Frequencies 42.4382 47.6094 90.3840

Thermochemistry:

Sum of electronic and zero-point Energies	-804.301648
Sum of electronic and thermal Energies	-804.290790
Sum of electronic and thermal Enthalpies	-804.289846
Sum of electronic and thermal Free Energies	-804.339613

C₇H₇N

ANNEXE



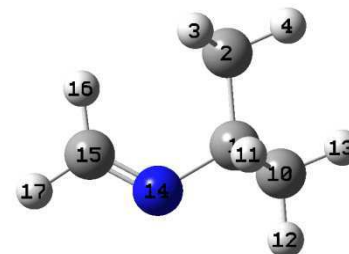
Standard orientation:

Center Number	Atomic Number	Atomic Type	Coordinates (Angstroms)		
			X	Y	Z
1	6	0	-2.778303	0.231215	0.315126
2	1	0	-2.509680	1.029534	1.020973
3	7	0	-1.923782	-0.475785	-0.306888
4	6	0	-0.550924	-0.201355	-0.151223
5	6	0	0.325794	-1.288909	-0.034888
6	6	0	-0.031406	1.101800	-0.167050
7	6	0	1.692269	-1.073259	0.117709
8	1	0	-0.085577	-2.293648	-0.055522
9	6	0	1.340993	1.309072	-0.036148
10	1	0	-0.700145	1.945128	-0.316775
11	6	0	2.206407	0.225709	0.117070
12	1	0	2.361314	-1.922777	0.224445
13	1	0	1.735193	2.321471	-0.062679
14	1	0	3.275236	0.390627	0.218453
15	1	0	-3.838846	0.034527	0.155738
Frequencies	116.0108		189.3947		275.2381

Thermochemistry:

Sum of electronic and zero-point Energies	-325.455857
Sum of electronic and thermal Energies	-325.449363
Sum of electronic and thermal Enthalpies	-325.448419
Sum of electronic and thermal Free Energies	-325.486460

C₅H₁₁N



Standard orientation:

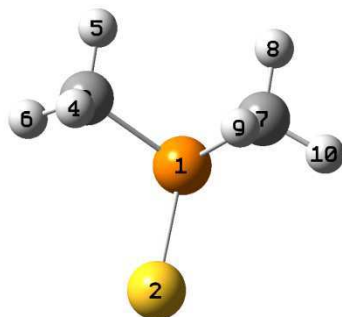
Center Number	Atomic Number	Atomic Type	Coordinates (Angstroms)		
			X	Y	Z
1	6	0	0.321378	0.000581	-0.000002
2	6	0	0.197214	1.528821	0.000069
3	1	0	-0.328167	1.896132	0.888972
4	1	0	1.195296	1.978068	0.000013
5	1	0	-0.328296	1.896195	-0.888731
6	6	0	1.077662	-0.462294	-1.254970
7	1	0	2.085723	-0.034283	-1.274860
8	1	0	1.158082	-1.553029	-1.267838
9	1	0	0.552093	-0.149157	-2.163359
10	6	0	1.077551	-0.462424	1.254985
11	1	0	0.551780	-0.149583	2.163358
12	1	0	1.158182	-1.553147	1.267632
13	1	0	2.085527	-0.034224	1.275122
14	7	0	-0.945616	-0.745259	-0.000089

ANNEXE

15	6	0	-2.063770	-0.149206	-0.000008
16	1	0	-2.197641	0.940338	0.000049
17	1	0	-2.973479	-0.753366	-0.000174

Frequencies	103.5932		226.9371		273.0902
Thermochemistry:					
Sum of electronic and zero-point Energies			-251.662326		
Sum of electronic and thermal Energies			-251.654866		
Sum of electronic and thermal Enthalpies			-251.653922		
Sum of electronic and thermal Free Energies			-251.692729		

C₂H₆PS⁻



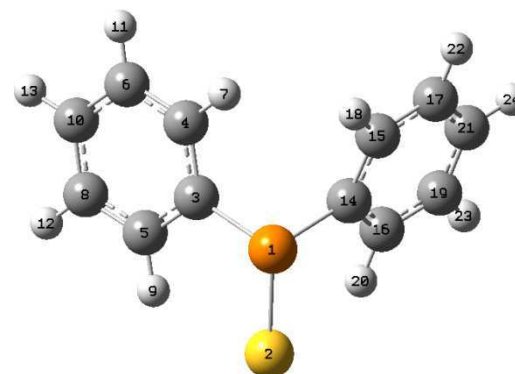
Standard orientation:

Center Number	Atomic Number	Atomic Type	Coordinates (Angstroms)		
			X	Y	Z
1	15	0	-0.284549	0.000000	-0.614143
2	16	0	1.630477	0.000000	0.174762
3	6	0	-1.156785	-1.392717	0.297857
4	1	0	-1.009604	-1.302457	1.383019
5	1	0	-2.231847	-1.393448	0.065848
6	1	0	-0.727536	-2.345579	-0.028025
7	6	0	-1.156785	1.392717	0.297857
8	1	0	-2.231847	1.393448	0.065848

9	1	0	-1.009604	1.302457	1.383019
10	1	0	-0.727536	2.345579	-0.028025

Frequencies	196.2188		218.1874		219.0491
Thermochemistry:					
Sum of electronic and zero-point Energies			-819.248033		
Sum of electronic and thermal Energies			-819.241859		
Sum of electronic and thermal Enthalpies			-819.240915		
Sum of electronic and thermal Free Energies			-819.277621		

C₁₂H₁₀PS⁻



Standard orientation:

Center Number	Atomic Number	Atomic Type	Coordinates (Angstroms)		
			X	Y	Z
1	15	0	-0.017209	1.054356	-1.050898
2	16	0	-0.079333	2.849103	-0.053918
3	6	0	-1.388478	-0.004075	-0.316399
4	6	0	-1.602440	-1.310686	-0.782934
5	6	0	-2.288011	0.513677	0.622939
6	6	0	-2.659594	-2.085484	-0.306757
7	1	0	-0.931991	-1.729717	-1.531133

ANNEXE

8	6	0	-3.354567	-0.254389	1.095860
9	1	0	-2.121997	1.532675	0.972343
10	6	0	-3.546018	-1.558713	0.637418
11	1	0	-2.797201	-3.099982	-0.677404
12	1	0	-4.039422	0.169179	1.829136
13	1	0	-4.377817	-2.156803	1.004370
14	6	0	1.407668	0.077702	-0.304574
15	6	0	1.919641	-1.034389	-0.988513
16	6	0	2.032250	0.464077	0.887501
17	6	0	2.993365	-1.767018	-0.477733
18	1	0	1.479183	-1.322542	-1.942030
19	6	0	3.107581	-0.261271	1.401002
20	1	0	1.656720	1.355722	1.389327
21	6	0	3.591751	-1.384052	0.724174
22	1	0	3.371639	-2.628770	-1.025243
23	1	0	3.574497	0.052629	2.333414
24	1	0	4.434973	-1.945663	1.121467

Frequencies	11.3588		35.8651		60.9265
Thermochemistry:					
Sum of electronic and zero-point Energies			-1202.490135		
Sum of electronic and thermal Energies			-1202.477763		
Sum of electronic and thermal Enthalpies			-1202.476818		
Sum of electronic and thermal Free Energies			-1202.531675		

Table 1. Crystal data for **14**

Compound	ep334
Molecular formula	C ₁₅ H ₂₄ ClN ₃ PRh, CH ₂ Cl ₂
Molecular weight	500.63
Crystal habit	Yellow Block
Crystal dimensions(mm)	0.20x0.16x0.10
Crystal system	orthorhombic
Space group	P b c n
a(Å)	13.986(1)
b(Å)	17.246(1)
c(Å)	13.572(1)
α(°)	90.00
β(°)	90.00
γ(°)	90.00
V(Å ³)	3273.6(4)
Z	8
d(g-cm ⁻³)	2.032
F(000)	2032
μ(cm ⁻¹)	1.636
Absorption corrections	multi-scan ; 0.7356 min, 0.8535 max
Diffractionmeter	KappaCCD
X-ray source	MoKα
λ(Å)	0.71069
Monochromator	graphite
T (K)	150.0(1)
Scan mode	phi and omega scans
Maximum θ	30.02
HKL ranges	-14 19 ; -21 24 ; -17 19
Reflections measured	21984
Unique data	4783
Rint	0.0445
Reflections used	2574
Criterion	I > 2σ(I)
Refinement type	Fsqd
Hydrogen atoms	constr

ANNEXE

Parameters refined	190
Reflections / parameter	13
wR2	0.0895
R1	0.0307
Weights a, b	0.0359 ; 0.0000
GoF	1.030
difference peak / hole (e Å ⁻³)	0.855(0.242) / -1.131(0.242)

Table 2. Atomic Coordinates (Å x 10⁴) and equivalent isotropic displacement parameters (Å² x 10³) for ep334

C(4)-H(4)	0.9500	C(5)-H(5A)	0.9900
C(5)-H(5B)	0.9900	C(6)-H(6A)	0.9900
C(6)-H(6B)	0.9900	C(7)-C(8)	1.509(4)
C(7)-H(7A)	0.9900	C(7)-H(7B)	0.9900
C(8)-C(9)	1.373(4)	C(8)-H(8)	0.9500
C(9)-C(10)	1.512(4)	C(9)-H(9)	0.9500
C(10)-H(10A)	0.9900	C(10)-H(10B)	0.9900
C(11)-H(11A)	0.9900	C(11)-H(11B)	0.9900
C(12)-C(13)	1.502(4)	C(12)-H(12A)	0.9900
C(12)-H(12B)	0.9900	C(13)-C(14)	1.380(4)
C(13)-H(13)	0.9500	C(14)-C(15)	1.518(4)
C(14)-H(14)	0.9500	C(15)-H(15A)	0.9900
C(15)-H(15B)	0.9900		

atom	x	y	z	U(eq)
Rh(1)	2498(1)	4365(1)	301(1)	15(1)
Cl(1)	2512(1)	5801(1)	350(1)	26(1)
P(1)	2482(1)	3089(1)	267(1)	15(1)
N(1)	4031(2)	3217(1)	-1061(2)	24(1)
N(2)	584(2)	3214(1)	-465(2)	27(1)
N(3)	2812(2)	3158(1)	2330(2)	26(1)
C(1)	3467(2)	2671(2)	-468(2)	28(1)
C(2)	3435(2)	3713(2)	-1708(2)	29(1)
C(3)	3288(2)	4460(2)	-1136(2)	24(1)
C(4)	3945(2)	4486(2)	-391(2)	24(1)
C(5)	4569(2)	3772(2)	-441(2)	25(1)
C(6)	1367(2)	2674(2)	-263(3)	32(1)
C(7)	838(2)	3795(2)	-1229(2)	31(1)
C(8)	1206(2)	4490(2)	-671(2)	24(1)
C(9)	902(2)	4435(2)	289(2)	22(1)
C(10)	332(2)	3695(2)	405(2)	24(1)
C(11)	2585(2)	2637(2)	1504(2)	33(1)
C(12)	2046(2)	3739(2)	2498(2)	25(1)
C(13)	2345(2)	4445(2)	1928(2)	25(1)
C(14)	3309(2)	4389(2)	1720(2)	26(1)
C(15)	3666(2)	3633(2)	2157(2)	29(1)

U(eq) is defined as 1/3 the trace of the U_{ij} tensor.

Table 3. Bond lengths (Å) and angles (deg) for ep334

Rh(1)-P(1)	2.2010(6)	Rh(1)-C(13)	2.222(3)
Rh(1)-C(14)	2.235(3)	Rh(1)-C(9)	2.235(3)
Rh(1)-C(4)	2.240(3)	Rh(1)-C(8)	2.247(3)
Rh(1)-C(3)	2.248(3)	Rh(1)-Cl(1)	2.4787(7)
P(1)-C(1)	1.847(3)	P(1)-C(11)	1.856(3)
P(1)-C(6)	1.860(3)	N(1)-C(1)	1.470(3)
N(1)-C(5)	1.479(3)	N(1)-C(2)	1.482(4)
N(2)-C(6)	1.464(4)	N(2)-C(7)	1.485(4)
N(2)-C(10)	1.485(4)	N(3)-C(15)	1.467(4)
N(3)-C(11)	1.470(4)	N(3)-C(12)	1.485(4)
C(1)-H(1A)	0.9900	C(1)-H(1B)	0.9900
C(2)-C(3)	1.518(4)	C(2)-H(2A)	0.9900
C(2)-H(2B)	0.9900	C(3)-C(4)	1.367(4)
C(3)-H(3)	0.9500	C(4)-C(5)	1.512(4)

P(1)-Rh(1)-C(13)	94.75(7)	P(1)-Rh(1)-C(14)	92.44(7)
C(13)-Rh(1)-C(14)	36.1(1)	P(1)-Rh(1)-C(9)	92.51(7)
C(13)-Rh(1)-C(9)	84.7(1)	C(14)-Rh(1)-C(9)	120.8(1)
P(1)-Rh(1)-C(4)	95.39(7)	C(13)-Rh(1)-C(4)	119.8(1)
C(14)-Rh(1)-C(4)	84.3(1)	C(9)-Rh(1)-C(4)	153.3(1)
P(1)-Rh(1)-C(8)	94.34(7)	C(13)-Rh(1)-C(8)	120.0(1)
C(14)-Rh(1)-C(8)	155.8(1)	C(9)-Rh(1)-C(8)	35.7(1)
C(4)-Rh(1)-C(8)	118.1(1)	P(1)-Rh(1)-C(3)	93.44(7)
C(13)-Rh(1)-C(3)	154.8(1)	C(14)-Rh(1)-C(3)	119.8(1)
C(9)-Rh(1)-C(3)	118.7(1)	C(4)-Rh(1)-C(3)	35.5(1)
C(8)-Rh(1)-C(3)	83.0(1)	P(1)-Rh(1)-Cl(1)	179.67(3)
C(13)-Rh(1)-Cl(1)	84.94(7)	C(14)-Rh(1)-Cl(1)	87.36(7)
C(9)-Rh(1)-Cl(1)	87.37(7)	C(4)-Rh(1)-Cl(1)	84.84(7)
C(8)-Rh(1)-Cl(1)	85.74(7)	C(3)-Rh(1)-Cl(1)	86.88(7)
C(1)-P(1)-C(11)	105.5(2)	C(1)-P(1)-C(6)	105.4(2)
C(11)-P(1)-C(6)	104.7(2)	C(1)-P(1)-Rh(1)	113.2(1)
C(11)-P(1)-Rh(1)	113.5(1)	C(6)-P(1)-Rh(1)	113.6(1)
C(1)-N(1)-C(5)	112.1(2)	C(1)-N(1)-C(2)	113.1(2)
C(5)-N(1)-C(2)	104.5(2)	C(6)-N(2)-C(7)	112.4(2)
C(6)-N(2)-C(10)	112.5(2)	C(7)-N(2)-C(10)	103.6(2)
C(15)-N(3)-C(11)	113.2(2)	C(15)-N(3)-C(12)	103.6(2)
C(11)-N(3)-C(12)	111.9(2)	N(1)-C(1)-P(1)	116.5(2)
N(1)-C(1)-H(1A)	108.2	P(1)-C(1)-H(1A)	108.2
N(1)-C(1)-H(1B)	108.2	P(1)-C(1)-H(1B)	108.2
H(1A)-C(1)-H(1B)	107.3	N(1)-C(2)-C(3)	105.3(2)
N(1)-C(2)-H(2A)	110.7	C(3)-C(2)-H(2A)	110.7
N(1)-C(2)-H(2B)	110.7	C(3)-C(2)-H(2B)	110.7
H(2A)-C(2)-H(2B)	108.8	C(4)-C(3)-C(2)	108.4(2)
C(4)-C(3)-Rh(1)	72.0(2)	C(2)-C(3)-Rh(1)	116.6(2)
C(4)-C(3)-H(3)	125.8	C(2)-C(3)-H(3)	125.8
Rh(1)-C(3)-H(3)	83.2	C(3)-C(4)-C(5)	109.1(3)
C(3)-C(4)-Rh(1)	72.6(2)	C(5)-C(4)-Rh(1)	117.7(2)
C(3)-C(4)-H(4)	125.4	C(5)-C(4)-H(4)	125.4
Rh(1)-C(4)-H(4)	81.8	N(1)-C(5)-C(4)	105.0(2)
N(1)-C(5)-H(5A)	110.7	C(4)-C(5)-H(5A)	110.7
N(1)-C(5)-H(5B)	110.7	C(4)-C(5)-H(5B)	110.7
H(5A)-C(5)-H(5B)	108.8	N(2)-C(6)-P(1)	117.1(2)
N(2)-C(6)-H(6A)	108.0	P(1)-C(6)-H(6A)	108.0
N(2)-C(6)-H(6B)	108.0	P(1)-C(6)-H(6B)	108.0
H(6A)-C(6)-H(6B)	107.3	N(2)-C(7)-C(8)	105.5(3)
N(2)-C(7)-H(7A)	110.6	C(8)-C(7)-H(7A)	110.6
N(2)-C(7)-H(7B)	110.6	C(8)-C(7)-H(7B)	110.6

ANNEXE

H(7A)-C(7)-H(7B)	108.8	C(9)-C(8)-C(7)	108.4(2)
C(9)-C(8)-Rh(1)	71.7(2)	C(7)-C(8)-Rh(1)	119.5(2)
C(9)-C(8)-H(8)	125.8	C(7)-C(8)-H(8)	125.8
Rh(1)-C(8)-H(8)	81.2	C(8)-C(9)-C(10)	108.7(2)
C(8)-C(9)-Rh(1)	72.6(2)	C(10)-C(9)-Rh(1)	118.7(2)
C(8)-C(9)-H(9)	125.7	C(10)-C(9)-H(9)	125.7
Rh(1)-C(9)-H(9)	81.1	N(2)-C(10)-C(9)	105.3(2)
N(2)-C(10)-H(10A)	110.7	C(9)-C(10)-H(10A)	110.7
N(2)-C(10)-H(10B)	110.7	C(9)-C(10)-H(10B)	110.7
H(10A)-C(10)-H(10B)	108.8	N(3)-C(11)-P(1)	116.8(2)
N(3)-C(11)-H(11A)	108.1	P(1)-C(11)-H(11A)	108.1
N(3)-C(11)-H(11B)	108.1	P(1)-C(11)-H(11B)	108.1
H(11A)-C(11)-H(11B)	107.3	N(3)-C(12)-C(13)	105.5(2)
N(3)-C(12)-H(12A)	110.6	C(13)-C(12)-H(12A)	110.6
N(3)-C(12)-H(12B)	110.6	C(13)-C(12)-H(12B)	110.6
H(12A)-C(12)-H(12B)	108.8	C(14)-C(13)-C(12)	108.7(2)
C(14)-C(13)-Rh(1)	72.5(2)	C(12)-C(13)-Rh(1)	119.2(2)
C(14)-C(13)-H(13)	125.6	C(12)-C(13)-H(13)	125.6
Rh(1)-C(13)-H(13)	80.8	C(13)-C(14)-C(15)	107.6(3)
C(13)-C(14)-Rh(1)	71.5(2)	C(15)-C(14)-Rh(1)	119.1(2)
C(13)-C(14)-H(14)	126.2	C(15)-C(14)-H(14)	126.2
Rh(1)-C(14)-H(14)	81.8	N(3)-C(15)-C(14)	106.0(2)
N(3)-C(15)-H(15A)	110.5	C(14)-C(15)-H(15A)	110.5
N(3)-C(15)-H(15B)	110.5	C(14)-C(15)-H(15B)	110.5
H(15A)-C(15)-H(15B)	108.7		

Table 4. Anisotropic displacement parameters ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) for ep334

atom	U11	U22	U33	U23	U13	U12
Rh(1)	17(1)	11(1)	16(1)	0(1)	-1(1)	0(1)
Cl(1)	32(1)	13(1)	32(1)	-1(1)	-2(1)	0(1)
P(1)	17(1)	12(1)	15(1)	-1(1)	-1(1)	-1(1)
N(1)	25(1)	23(1)	23(2)	-2(1)	7(1)	1(1)
N(2)	20(1)	23(1)	36(2)	-4(1)	-5(1)	1(1)
N(3)	40(2)	23(1)	15(1)	-1(1)	-4(1)	1(1)
C(1)	32(2)	16(1)	35(2)	-4(1)	13(2)	3(1)
C(2)	29(2)	37(2)	20(2)	-1(1)	4(1)	2(1)
C(3)	21(2)	28(2)	23(2)	6(1)	6(1)	2(1)
C(4)	25(2)	23(2)	24(2)	-5(1)	10(1)	-3(1)
C(5)	18(2)	33(2)	25(2)	0(1)	4(1)	0(1)
C(6)	22(2)	17(2)	58(3)	-4(1)	-9(2)	-4(1)
C(7)	24(2)	39(2)	28(2)	1(1)	-5(2)	-1(1)
C(8)	18(2)	27(2)	28(2)	7(1)	-2(1)	-1(1)
C(9)	16(1)	23(2)	28(2)	-2(1)	-4(1)	0(1)
C(10)	19(2)	27(2)	28(2)	-2(1)	0(1)	2(1)
C(11)	62(2)	17(1)	20(2)	3(1)	0(2)	-1(1)
C(12)	26(2)	33(2)	16(2)	-3(1)	1(1)	0(1)
C(13)	37(2)	21(1)	16(2)	-2(1)	-3(1)	4(1)
C(14)	34(2)	27(2)	16(2)	-2(1)	-4(1)	-7(1)
C(15)	25(2)	41(2)	19(2)	4(1)	-5(1)	5(1)

The anisotropic displacement factor exponent takes the form
 $2\pi^2 [h^2 a^{*2} U(11) + \dots + 2hka^*b^*U(12)]$

Table 5. Hydrogen Coordinates ($\text{\AA} \times 10^4$) and equivalent isotropic displacement parameters ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) for ep334

atom	x	y	z	U(eq)
H(1A)	3907	2399	-13	33
H(1B)	3193	2276	-916	33
H(2A)	2814	3459	-1848	35
H(2B)	3766	3816	-2339	35
H(3)	2819	4844	-1273	29
H(4)	4000	4889	83	29
H(5A)	5195	3895	-741.9999	30
H(5B)	4677	3555	225	30
H(6A)	1535	2410	-886.9999	39
H(6B)	1127	2273	196	39
H(7A)	270	3935	-1626	37
H(7B)	1337	3588	-1674	37
H(8)	1584	4897	-938	29
H(9)	1029	4800	796	27
H(10A)	508	3426	1023	29
H(10B)	-362.0000	3807	416	29
H(11A)	1974	2374	1654	39
H(11B)	3087	2233	1472	39
H(12A)	1987	3861	3208	30
H(12B)	1424	3542	2257	30
H(13)	1939	4861	1742	30
H(14)	3680	4758	1368	31
H(15A)	4106	3369	1693	34
H(15B)	4010	3729	2782	34

Table 1. Crystal data for **15**

Compound	ep335
Molecular formula	$2(\text{C}_{15}\text{H}_{24}\text{ClIrN}_3\text{P})\cdot\text{H}_2\text{O}$
Molecular weight	4112.00
Crystal habit	Pale Yellow Block
Crystal dimensions(mm)	0.20x0.16x0.10
Crystal system	orthorhombic
Space group	Pbcn
$a(\text{\AA})$	13.986(1)
$b(\text{\AA})$	17.246(1)
$c(\text{\AA})$	13.572(1)
$\alpha(^{\circ})$	90.00
$\beta(^{\circ})$	90.00
$\gamma(^{\circ})$	90.00

ANNEXE

V(Å ³)	3273.6(4)
Z	1
d(g·cm ⁻³)	2.086
F(000)	1992
μ(cm ⁻¹)	8.419
Absorption corrections	multi-scan ; 0.2838 min, 0.4865 max
Diffractometer	KappaCCD
X-ray source	MoKα
λ(Å)	0.71069
Monochromator	graphite
T (K)	150.0(1)
Scan mode	phi and omega scans
Maximum θ	30.03
HKL ranges	-18 13 ; -24 16 ; -10 18
Reflections measured	10169
Unique data	4258
Rint	0.0295
Reflections used	2342
Criterion	I > 2σ(I)
Refinement type	Fsqd
Hydrogen atoms	mixed
Parameters refined	192
Reflections / parameter	12
wR2	0.0735
R1	0.0260
Weights a, b	0.0261 ; 0.0733
GoF	0.995
difference peak / hole (e Å ⁻³)	1.064(0.155) / -1.436(0.155)

Table 2. Atomic Coordinates (A x 10⁴) and equivalent isotropic displacement parameters (Å² x 10³) for ep335

atom	x	y	z	U(eq)
Ir(1)	2489(1)	4361(1)	312(1)	14(1)
Cl(1)	2501(1)	5790(1)	362(1)	25(1)
P(1)	2479(1)	3079(1)	277(1)	15(1)
N(1)	4016(2)	3228(2)	-1062(3)	23(1)
N(2)	583(2)	3218(2)	-439(3)	25(1)
N(3)	2817(3)	3161(2)	2338(3)	27(1)

C(1)	3455(3)	2674(2)	-479(4)	25(1)
C(2)	3419(3)	3732(2)	-1692(4)	27(1)
C(3)	3254(3)	4469(2)	-1117(4)	22(1)
C(4)	3925(3)	4493(2)	-362(4)	25(1)
C(5)	4554(3)	3772(2)	-432(4)	25(1)
C(6)	1361(3)	2672(2)	-229(4)	26(1)
C(7)	841(3)	3789(2)	-1213(4)	30(1)
C(8)	1214(3)	4488(2)	-658(4)	24(1)
C(9)	903(3)	4441(2)	312(4)	21(1)
C(10)	327(3)	3698(2)	422(4)	24(1)
C(11)	2612(3)	2636(2)	1515(4)	29(1)
C(12)	2047(3)	3736(2)	2504(4)	24(1)
C(13)	2318(3)	4448(2)	1924(4)	23(1)
C(14)	3302(3)	4402(2)	1719(4)	23(1)
C(15)	3663(3)	3650(2)	2169(4)	28(1)
O(1)	0	2630(2)	2500	35(1)

U(eq) is defined as 1/3 the trace of the Uij tensor.

Table 3. Bond lengths (Å) and angles (deg) for ep335

Ir(1)-C(13)	2.205(5)	Ir(1)-P(1)	2.212(1)
Ir(1)-C(4)	2.219(4)	Ir(1)-C(9)	2.222(4)
Ir(1)-C(3)	2.223(5)	Ir(1)-C(14)	2.224(5)
Ir(1)-C(8)	2.228(4)	Ir(1)-Cl(1)	2.466(1)
P(1)-C(1)	1.845(4)	P(1)-C(6)	1.846(4)
P(1)-C(11)	1.855(5)	N(1)-C(1)	1.468(5)
N(1)-C(5)	1.475(5)	N(1)-C(2)	1.477(5)
N(2)-C(6)	1.467(5)	N(2)-C(10)	1.476(6)
N(2)-C(7)	1.485(6)	N(3)-C(11)	1.466(6)
N(3)-C(15)	1.471(5)	N(3)-C(12)	1.481(5)
C(1)-H(1A)	0.9900	C(1)-H(1B)	0.9900
C(2)-C(3)	1.510(5)	C(2)-H(2A)	0.9900
C(2)-H(2B)	0.9900	C(3)-C(4)	1.390(6)
C(3)-H(3)	0.9499	C(4)-C(5)	1.526(6)
C(4)-H(4)	0.9500	C(5)-H(5A)	0.9900
C(5)-H(5B)	0.9900	C(6)-H(6A)	0.9900
C(6)-H(6B)	0.9900	C(7)-C(8)	1.513(6)
C(7)-H(7A)	0.9900	C(7)-H(7B)	0.9900
C(8)-C(9)	1.388(7)	C(8)-H(8)	0.9501
C(9)-C(10)	1.521(5)	C(9)-H(9)	0.9499
C(10)-H(10A)	0.9900	C(10)-H(10B)	0.9900
C(11)-H(11A)	0.9900	C(11)-H(11B)	0.9900
C(12)-C(13)	1.507(6)	C(12)-H(12A)	0.9900
C(12)-H(12B)	0.9900	C(13)-C(14)	1.406(5)
C(13)-H(13)	0.9499	C(14)-C(15)	1.521(5)
C(14)-H(14)	0.9499	C(15)-H(15A)	0.9900
C(15)-H(15B)	0.9900	O(1)-H(1)	0.7872

C(13)-Ir(1)-P(1)	95.1(1)	C(13)-Ir(1)-C(4)	120.0(2)
P(1)-Ir(1)-C(4)	95.7(1)	C(13)-Ir(1)-C(9)	83.6(2)
P(1)-Ir(1)-C(9)	93.2(1)	C(4)-Ir(1)-C(9)	153.7(2)
C(13)-Ir(1)-C(3)	155.8(2)	P(1)-Ir(1)-C(3)	93.9(1)
C(4)-Ir(1)-C(3)	36.5(2)	C(9)-Ir(1)-C(3)	118.3(2)
C(13)-Ir(1)-C(14)	37.0(1)	P(1)-Ir(1)-C(14)	93.1(1)
C(4)-Ir(1)-C(14)	83.6(2)	C(9)-Ir(1)-C(14)	120.6(2)
C(3)-Ir(1)-C(14)	120.0(2)	C(13)-Ir(1)-C(8)	119.5(2)
P(1)-Ir(1)-C(8)	94.6(1)	C(4)-Ir(1)-C(8)	118.1(2)
C(9)-Ir(1)-C(8)	36.3(2)	C(3)-Ir(1)-C(8)	82.0(2)
C(14)-Ir(1)-C(8)	156.0(2)	C(13)-Ir(1)-Cl(1)	84.6(1)
P(1)-Ir(1)-Cl(1)	179.67(4)	C(4)-Ir(1)-Cl(1)	84.4(1)
C(9)-Ir(1)-Cl(1)	86.8(1)	C(3)-Ir(1)-Cl(1)	86.4(1)
C(14)-Ir(1)-Cl(1)	86.6(1)	C(8)-Ir(1)-Cl(1)	85.6(1)

ANNEXE

C(1)-P(1)-C(6)	106.0(2)	C(1)-P(1)-C(11)	105.9(2)
C(6)-P(1)-C(11)	105.4(2)	C(1)-P(1)-Ir(1)	112.7(1)
C(6)-P(1)-Ir(1)	113.2(1)	C(11)-P(1)-Ir(1)	113.1(1)
C(1)-N(1)-C(5)	112.0(4)	C(1)-N(1)-C(2)	113.1(3)
C(5)-N(1)-C(2)	104.4(3)	C(6)-N(2)-C(10)	112.7(4)
C(6)-N(2)-C(7)	112.5(4)	C(10)-N(2)-C(7)	104.3(3)
C(11)-N(3)-C(15)	113.1(4)	C(11)-N(3)-C(12)	112.8(4)
C(15)-N(3)-C(12)	103.0(3)	N(1)-C(1)-P(1)	116.7(3)
N(1)-C(1)-H(1A)	108.1	P(1)-C(1)-H(1A)	108.1
N(1)-C(1)-H(1B)	108.1	P(1)-C(1)-H(1B)	108.1
H(1A)-C(1)-H(1B)	107.3	N(1)-C(2)-C(3)	106.4(4)
N(1)-C(2)-H(2A)	110.4	C(3)-C(2)-H(2A)	110.4
N(1)-C(2)-H(2B)	110.4	C(3)-C(2)-H(2B)	110.4
H(2A)-C(2)-H(2B)	108.6	C(4)-C(3)-C(2)	107.6(4)
C(4)-C(3)-Ir(1)	71.6(3)	C(2)-C(3)-Ir(1)	117.0(3)
C(4)-C(3)-H(3)	126.4	C(2)-C(3)-H(3)	126.0
Ir(1)-C(3)-H(3)	83.3	C(3)-C(4)-C(5)	108.6(4)
C(3)-C(4)-Ir(1)	71.9(2)	C(5)-C(4)-Ir(1)	117.6(3)
C(3)-C(4)-H(4)	125.6	C(5)-C(4)-H(4)	125.8
Ir(1)-C(4)-H(4)	82.5	N(1)-C(5)-C(4)	105.1(3)
N(1)-C(5)-H(5A)	110.7	C(4)-C(5)-H(5A)	110.7
N(1)-C(5)-H(5B)	110.7	C(4)-C(5)-H(5B)	110.7
H(5A)-C(5)-H(5B)	108.8	N(2)-C(6)-P(1)	117.2(3)
N(2)-C(6)-H(6A)	108.0	P(1)-C(6)-H(6A)	108.0
N(2)-C(6)-H(6B)	108.0	P(1)-C(6)-H(6B)	108.0
H(6A)-C(6)-H(6B)	107.2	N(2)-C(7)-C(8)	105.0(4)
N(2)-C(7)-H(7A)	110.7	C(8)-C(7)-H(7A)	110.7
N(2)-C(7)-H(7B)	110.7	C(8)-C(7)-H(7B)	110.7
H(7A)-C(7)-H(7B)	108.8	C(9)-C(8)-C(7)	108.6(4)
C(9)-C(8)-Ir(1)	71.6(3)	C(7)-C(8)-Ir(1)	119.5(3)
C(9)-C(8)-H(8)	125.6	C(7)-C(8)-H(8)	125.8
Ir(1)-C(8)-H(8)	81.1	C(8)-C(9)-C(10)	107.9(4)
C(8)-C(9)-Ir(1)	72.1(2)	C(10)-C(9)-Ir(1)	118.4(3)
C(8)-C(9)-H(9)	126.3	C(10)-C(9)-H(9)	125.9
Ir(1)-C(9)-H(9)	82.0	N(2)-C(10)-C(9)	105.5(4)
N(2)-C(10)-H(10A)	110.7	C(9)-C(10)-H(10A)	110.7
N(2)-C(10)-H(10B)	110.7	C(9)-C(10)-H(10B)	110.7
H(10A)-C(10)-H(10B)	108.8	N(3)-C(11)-P(1)	117.1(3)
N(3)-C(11)-H(11A)	108.0	P(1)-C(11)-H(11A)	108.0
N(3)-C(11)-H(11B)	108.0	P(1)-C(11)-H(11B)	108.0
H(11A)-C(11)-H(11B)	107.3	N(3)-C(12)-C(13)	106.4(3)
N(3)-C(12)-H(12A)	110.4	C(13)-C(12)-H(12A)	110.4
N(3)-C(12)-H(12B)	110.4	C(13)-C(12)-H(12B)	110.4
H(12A)-C(12)-H(12B)	108.6	C(14)-C(13)-C(12)	107.7(3)
C(14)-C(13)-Ir(1)	72.2(3)	C(12)-C(13)-Ir(1)	119.4(3)
C(14)-C(13)-H(13)	126.3	C(12)-C(13)-H(13)	126.0
Ir(1)-C(13)-H(13)	81.4	C(13)-C(14)-C(15)	107.0(4)
C(13)-C(14)-Ir(1)	70.8(3)	C(15)-C(14)-Ir(1)	119.1(3)
C(13)-C(14)-H(14)	126.4	C(15)-C(14)-H(14)	126.6
Ir(1)-C(14)-H(14)	82.4	N(3)-C(15)-C(14)	106.6(3)
N(3)-C(15)-H(15A)	110.4	C(14)-C(15)-H(15A)	110.4
N(3)-C(15)-H(15B)	110.4	C(14)-C(15)-H(15B)	110.4
H(15A)-C(15)-H(15B)	108.6		

Table 4. Anisotropic displacement parameters ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) for ep335

atom	U11	U22	U33	U23	U13	U12
Ir(1)	15(1)	11(1)	17(1)	0(1)	0(1)	0(1)
Cl(1)	31(1)	12(1)	33(1)	-1(1)	-2(1)	0(1)
P(1)	18(1)	12(1)	16(1)	-1(1)	0(1)	-1(1)
N(1)	29(2)	16(2)	26(3)	0(2)	4(2)	1(2)
N(2)	23(2)	24(2)	27(3)	-3(2)	-6(2)	3(2)

N(3)	36(2)	24(2)	20(3)	0(2)	0(2)	-2(2)
C(1)	29(2)	15(2)	31(4)	-4(2)	7(2)	5(2)
C(2)	33(2)	36(3)	13(4)	-4(2)	5(2)	0(2)
C(3)	16(2)	29(2)	20(4)	3(2)	5(2)	-1(2)
C(4)	20(2)	20(2)	34(4)	-5(2)	11(2)	1(2)
C(5)	22(2)	31(3)	22(4)	0(2)	5(2)	2(2)
C(6)	24(2)	12(2)	43(4)	-2(2)	-9(2)	-1(2)
C(7)	25(2)	39(3)	25(4)	0(2)	-9(2)	3(2)
C(8)	12(2)	22(2)	38(4)	5(2)	-4(2)	-2(2)
C(9)	13(2)	28(2)	23(4)	-2(2)	-4(2)	2(2)
C(10)	15(2)	26(2)	32(4)	4(2)	0(2)	-2(2)
C(11)	51(3)	15(2)	21(3)	1(2)	-2(2)	1(2)
C(12)	30(2)	32(2)	10(3)	-5(2)	-1(2)	-2(2)
C(13)	30(2)	21(2)	18(3)	-1(2)	-7(2)	5(2)
C(14)	26(2)	27(2)	14(3)	-1(2)	-4(2)	-1(2)
C(15)	25(2)	37(2)	21(4)	2(2)	-7(2)	7(2)

The anisotropic displacement factor exponent takes the form
 $2\pi^2 [h^2 a^{*2} U(11) + \dots + 2hka^*b^*U(12)]$

Table 5. Hydrogen Coordinates ($\text{\AA} \times 10^4$) and equivalent isotropic displacement parameters ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) for ep335

atom	x	y	z	U(eq)
H(1A)	3898	2392	-37	30
H(1B)	3175	2288	-936	30
H(2A)	2803	3476	-1843	33
H(2B)	3752	3846	-2319	33
H(3)	2777	4847	-1248	26
H(4)	3983	4893	116	30
H(5A)	5180	3899	-732	30
H(5B)	4664	3546	229	30
H(6A)	1520	2396	-848	31
H(6B)	1119	2280	242	31
H(7A)	274	3929	-1612	36
H(7B)	1339	3577	-1655	36
H(8)	1597	4890	-927	29
H(9)	1027	4808	818	26
H(10A)	496	3429	1042	29
H(10B)	-366	3811	425	29

ANNEXE

H(11A)	2015	2353	1669	35
H(11B)	3132	2248	1481	35
H(12A)	1993	3862	3213	29
H(12B)	1426	3529	2275	29
H(13)	1899	4855	1735	28
H(14)	3671	4773	1368	27
H(15A)	4113	3389	1714	33
H(15B)	3996	3753	2799	33
H(1)	190	2425	2020	52

Table 1. Crystal data for **20**

Compound	ep563
Molecular formula	C ₁₉ H ₁₉ NP,Cl
Molecular weight	327.77
Crystal habit	Colorless Block
Crystal dimensions(mm)	0.30x0.20x0.20
Crystal system	orthorhombic
Space group	P2 ₁ 2 ₁ 2 ₁
a(Å)	9.362(1)
b(Å)	10.198(1)
c(Å)	18.283(1)
α(°)	90.00
β(°)	90.00
γ(°)	90.00
V(Å ³)	1745.5(3)

Z	4
d(g·cm ⁻³)	1.247
F(000)	688
μ(cm ⁻¹)	0.307
Absorption corrections	multi-scan ; 0.9136 min, 0.9412 max
Diffractometer	KappaCCD
X-ray source	MoKα
λ(Å)	0.71069
Monochromator	graphite
T (K)	150.0(1)
Scan mode	phi and omega scans
Maximum θ	28.70
HKL ranges	-12 9 ; -12 13 ; -23 24
Reflections measured	14755
Unique data	4465
Rint	0.0327
Reflections used	3743
Criterion	I > 2σ(I)
Refinement type	Fsqd
Hydrogen atoms	mixed
Parameters refined	205
Reflections / parameter	18
wR2	0.2011
R1	0.0647
Flack's parameter	0.00(13)
Weights a, b	0.1184 ; 1.2223
GoF	1.107
difference peak / hole (e Å ⁻³)	0.763(0.077) / -0.313(0.077)

Table 2. Atomic Coordinates (A x 10⁴) and equivalent isotropic displacement parameters (A² x 10³) for ep563

atom	x	y	z	U(eq)
Cl(1)	-1768(1)	1088(1)	1002(1)	23(1)
P(1)	2733(1)	1116(1)	960(1)	37(1)
N(1)	1406(4)	568(4)	466(2)	42(1)
C(1)	4245(5)	1385(5)	389(2)	45(1)
C(2)	3170(4)	55(4)	1698(2)	40(1)
C(3)	2063(5)	-719(5)	1985(3)	50(1)

ANNEXE

C(4)	2318(5)	-1451(5)	2618(3)	52(1)
C(5)	3640(5)	-1395(5)	2955(3)	50(1)
C(6)	4718(5)	-626(5)	2669(3)	48(1)
C(7)	4495(5)	93(4)	2042(2)	42(1)
C(8)	2142(4)	2640(4)	1348(2)	40(1)
C(9)	1957(5)	3731(4)	902(3)	45(1)
C(10)	1517(5)	4920(5)	1200(3)	56(1)
C(11)	1307(5)	5027(5)	1937(3)	55(1)
C(12)	1482(5)	3925(6)	2405(3)	52(1)
C(13)	1916(5)	2745(5)	2100(3)	46(1)
C(14)	1441(5)	-532(4)	1(2)	41(1)
C(15)	2506(5)	-1515(5)	37(3)	50(1)
C(16)	2504(6)	-2548(5)	-444(3)	52(1)
C(17)	1406(5)	-2684(5)	-953(3)	50(1)
C(18)	375(5)	-1753(5)	-979(3)	50(1)
C(19)	372(5)	-679(5)	-517(2)	46(1)

 $U(eq)$ is defined as $1/3$ the trace of the U_{ij} tensor.

ANNEXE

Table 3. Bond lengths (Å) and angles (deg) for ep563

P(1)-N(1)	1.633(4)	P(1)-C(2)	1.778(4)
P(1)-C(1)	1.780(4)	P(1)-C(8)	1.796(4)
N(1)-C(14)	1.408(6)	N(1)-H(1N)	0.86(1)
C(1)-H(1A)	0.9800	C(1)-H(1B)	0.9800
C(1)-H(1C)	0.9800	C(2)-C(7)	1.391(6)
C(2)-C(3)	1.404(6)	C(3)-C(4)	1.399(7)
C(3)-H(3)	0.9500	C(4)-C(5)	1.383(7)
C(4)-H(4)	0.9500	C(5)-C(6)	1.381(7)
C(5)-H(5)	0.9500	C(6)-C(7)	1.377(7)
C(6)-H(6)	0.9500	C(7)-H(7)	0.9500
C(8)-C(9)	1.391(6)	C(8)-C(13)	1.394(6)
C(9)-C(10)	1.392(7)	C(9)-H(9)	0.9500
C(10)-C(11)	1.366(8)	C(10)-H(10)	0.9500
C(11)-C(12)	1.423(8)	C(11)-H(11)	0.9500
C(12)-C(13)	1.388(7)	C(12)-H(12)	0.9500
C(13)-H(13)	0.9500	C(14)-C(19)	1.387(6)
C(14)-C(15)	1.416(6)	C(15)-C(16)	1.372(7)
C(15)-H(15)	0.9500	C(16)-C(17)	1.393(7)
C(16)-H(16)	0.9500	C(17)-C(18)	1.355(7)
C(17)-H(17)	0.9500	C(18)-C(19)	1.383(7)
C(18)-H(18)	0.9500	C(19)-H(19)	0.9500

N(1)-P(1)-C(2)	112.7(2)	N(1)-P(1)-C(8)	109.5(2)
C(2)-P(1)-C(1)	110.8(2)	N(1)-P(1)-C(8)	106.3(2)
C(2)-P(1)-C(8)	107.3(2)	C(1)-P(1)-C(8)	110.1(2)
C(14)-N(1)-P(1)	126.0(3)	C(14)-N(1)-H(1N)	112(2)
P(1)-N(1)-H(1N)	119(1)	P(1)-C(1)-H(1A)	109.5
P(1)-C(1)-H(1B)	109.5	H(1A)-C(1)-H(1B)	109.5
P(1)-C(1)-H(1C)	109.5	H(1A)-C(1)-H(1C)	109.5
H(1B)-C(1)-H(1C)	109.5	C(7)-C(2)-C(3)	120.3(4)
C(7)-C(2)-P(1)	122.1(3)	C(3)-C(2)-P(1)	117.1(3)
C(4)-C(3)-C(2)	118.9(5)	C(4)-C(3)-H(3)	120.6
C(2)-C(3)-H(3)	120.6	C(5)-C(4)-C(3)	120.0(5)
C(5)-C(4)-H(4)	120.0	C(3)-C(4)-H(4)	120.0
C(6)-C(5)-C(4)	120.6(4)	C(6)-C(5)-H(5)	119.7
C(4)-C(5)-H(5)	119.7	C(7)-C(6)-C(5)	120.4(4)
C(7)-C(6)-H(6)	119.8	C(5)-C(6)-H(6)	119.8
C(6)-C(7)-C(2)	119.8(4)	C(6)-C(7)-H(7)	120.1
C(2)-C(7)-H(7)	120.1	C(9)-C(8)-C(13)	119.9(4)
C(9)-C(8)-P(1)	119.9(3)	C(13)-C(8)-P(1)	120.2(4)
C(8)-C(9)-C(10)	120.2(5)	C(8)-C(9)-H(9)	119.9
C(10)-C(9)-H(9)	119.9	C(11)-C(10)-C(9)	120.0(5)
C(11)-C(10)-H(10)	120.0	C(9)-C(10)-H(10)	120.0
C(10)-C(11)-C(12)	120.9(5)	C(10)-C(11)-H(11)	119.6
C(12)-C(11)-H(11)	119.6	C(13)-C(12)-C(11)	118.5(5)
C(13)-C(12)-H(12)	120.8	C(11)-C(12)-H(12)	120.8
C(12)-C(13)-C(8)	120.5(5)	C(12)-C(13)-H(13)	119.7
C(8)-C(13)-H(13)	119.7	C(19)-C(14)-N(1)	118.9(4)
C(19)-C(14)-C(15)	117.6(4)	N(1)-C(14)-C(15)	123.5(4)
C(16)-C(15)-C(14)	120.9(4)	C(16)-C(15)-H(15)	119.6
C(14)-C(15)-H(15)	119.6	C(15)-C(16)-C(17)	120.4(4)
C(15)-C(16)-H(16)	119.8	C(17)-C(16)-H(16)	119.8
C(18)-C(17)-C(16)	118.6(4)	C(18)-C(17)-H(17)	120.7
C(16)-C(17)-H(17)	120.7	C(17)-C(18)-C(19)	122.3(4)
C(17)-C(18)-H(18)	118.9	C(19)-C(18)-H(18)	118.9
C(18)-C(19)-C(14)	120.2(4)	C(18)-C(19)-H(19)	119.9
C(14)-C(19)-H(19)	119.9		

Table 4. Anisotropic displacement parameters (Å² x 10³) for ep563

atom	U11	U22	U33	U23	U13	U12
------	-----	-----	-----	-----	-----	-----

C1(1)	22(1)	25(1)	21(1)	-2(1)	4(1)	0(1)
P(1)	32(1)	41(1)	38(1)	-1(1)	1(1)	-1(1)
N(1)	32(2)	45(2)	50(2)	-4(2)	-1(2)	2(2)
C(1)	38(2)	57(3)	39(2)	-4(2)	8(2)	-1(2)
C(2)	37(2)	39(2)	42(2)	-2(2)	2(2)	2(2)
C(3)	41(2)	59(3)	51(3)	2(2)	-3(2)	-5(2)
C(4)	51(3)	60(3)	44(2)	14(2)	-3(2)	0(2)
C(5)	56(3)	46(3)	48(2)	6(2)	1(2)	6(2)
C(6)	40(2)	54(3)	49(2)	-4(2)	-8(2)	13(2)
C(7)	35(2)	42(2)	49(2)	-7(2)	1(2)	0(2)
C(8)	36(2)	42(2)	42(2)	-7(2)	1(2)	-5(2)
C(9)	40(2)	46(2)	48(2)	-4(2)	0(2)	-3(2)
C(10)	47(3)	52(3)	68(3)	0(2)	-2(2)	7(2)
C(11)	46(3)	51(3)	69(3)	-11(2)	5(2)	3(2)
C(12)	44(2)	61(3)	51(2)	-17(2)	1(2)	2(2)
C(13)	41(2)	53(3)	45(2)	-9(2)	3(2)	2(2)
C(14)	45(2)	40(2)	39(2)	-3(2)	1(2)	-1(2)
C(15)	49(3)	48(3)	53(3)	-9(2)	-12(2)	6(2)
C(16)	58(3)	47(3)	49(3)	-5(2)	-8(2)	11(2)
C(17)	55(3)	47(2)	48(2)	-6(2)	1(2)	-3(2)
C(18)	46(2)	59(3)	45(2)	-7(2)	-7(2)	-1(2)
C(19)	46(2)	50(2)	42(2)	2(2)	-5(2)	-1(2)

The anisotropic displacement factor exponent takes the form

$$2 \pi^2 [h^2 a^{*2} U(11) + \dots + 2 h k a^* b^* U(12)]$$

Table 5. Hydrogen Coordinates (Å x 10⁴) and equivalent isotropic displacement parameters (Å² x 10³) for ep563

atom	x	y	z	U(eq)
H(1N)	550(10)	790(40)	580(20)	51
H(1A)	4428	599	96	67
H(1B)	5082	1575	694	67
H(1C)	4059	2130	64	67
H(3)	1156	-745	1752	60
H(4)	1584	-1987	2816	62
H(5)	3808	-1890	3387	60
H(6)	5620	-592	2907	58
H(7)	5243	613	1844	51
H(9)	2133	3666	391	54
H(10)	1361	5655	892	67
H(11)	1042	5850	2140	66
H(12)	1305	3994	2916	62
H(13)	2062	2002	2405	55
H(15)	3231	-1459	399	60
H(16)	3255	-3174	-429	62
H(17)	1381	-3416	-1274	60
H(18)	-372	-1840	-1328	60
H(19)	-364	-41	-555	55

Table 1. Crystal data for **28**

Compound	pa136
Molecular formula	C ₃₇ H ₃₂ CINP ₂ PdS
Molecular weight	726.49

ANNEXE

Crystal habit	Orange Block
Crystal dimensions(mm)	0.14x0.12x0.10
Crystal system	monoclinic
Space group	P2 ₁ /c
a(Å)	9.612(1)
b(Å)	16.430(1)
c(Å)	21.208(1)
α(°)	90.00
β(°)	102.9220(10)
γ(°)	90.00
V(Å ³)	3264.5(4)
Z	4
d(g-cm ⁻³)	1.478
F(000)	1480
μ(cm ⁻¹)	0.840
Absorption corrections	multi-scan ; 0.8915 min, 0.9207 max
Diffractometer	KappaCCD
X-ray source	MoKα
λ(Å)	0.71069
Monochromator	graphite
T (K)	150.0(1)
Scan mode	phi and omega scans
Maximum θ	27.47
HKL ranges	-9 12 ; -21 19 ; -27 27
Reflections measured	23979
Unique data	7391
Rint	0.0449
Reflections used	4991
Criterion	I > 2σ(I)
Refinement type	Fsqd
Hydrogen atoms	constr
Parameters refined	388
Reflections / parameter	12
wR2	0.0970
R1	0.0405

Weights a, b	0.0465 ; 0.0000
GoF	0.956
difference peak / hole (e Å ⁻³)	0.938(0.090) / -0.626(0.090)

Table 2. Atomic Coordinates (A x 10⁴) and equivalent isotropic displacement parameters (A² x 10³) for pal36

atom	x	y	z	U(eq)
Pd(1)	8406(1)	1829(1)	4144(1)	23(1)
Cl(1)	8917(1)	2153(1)	3122(1)	21(1)
S(1)	7289(1)	1681(1)	4983(1)	33(1)
P(3)	6208(1)	453(1)	3970(1)	26(1)
P(4)	9152(1)	3078(1)	4509(1)	22(1)
N(1)	7755(3)	643(1)	3847(1)	26(1)
C(1)	6323(4)	723(2)	4803(2)	34(1)
C(2)	4779(3)	1044(2)	3490(2)	28(1)
C(3)	3373(4)	926(2)	3543(2)	37(1)
C(4)	2280(4)	1371(2)	3170(2)	47(1)
C(5)	2590(4)	1958(2)	2754(2)	47(1)
C(6)	3973(4)	2088(2)	2706(2)	40(1)
C(7)	5079(4)	1630(2)	3061(2)	30(1)
C(8)	5736(4)	-611(2)	3867(2)	28(1)
C(9)	6653(4)	-1165(2)	4249(2)	41(1)
C(10)	6319(5)	-1983(2)	4219(2)	54(1)
C(11)	5087(4)	-2261(2)	3817(2)	49(1)
C(12)	4185(4)	-1724(2)	3415(2)	37(1)
C(13)	4513(4)	-902(2)	3449(2)	32(1)
C(14)	8429(3)	139(2)	3457(2)	27(1)
C(15)	7788(4)	-81(2)	2832(2)	34(1)
C(16)	8472(5)	-606(2)	2483(2)	47(1)
C(17)	9814(5)	-910(2)	2757(2)	47(1)
C(18)	10460(4)	-689(2)	3388(2)	47(1)
C(19)	9783(4)	-175(2)	3735(2)	38(1)
C(20)	8831(3)	3349(2)	5299(2)	24(1)
C(21)	7981(3)	4005(2)	5380(2)	28(1)
C(22)	7725(4)	4178(2)	5987(2)	34(1)
C(23)	8308(4)	3688(2)	6513(2)	36(1)
C(24)	9141(4)	3036(2)	6433(2)	33(1)
C(25)	9413(3)	2860(2)	5835(2)	28(1)
C(26)	8209(3)	3850(2)	3962(2)	26(1)
C(27)	6752(4)	3750(2)	3727(2)	32(1)
C(28)	5968(4)	4339(2)	3335(2)	43(1)
C(29)	6652(4)	5029(2)	3168(2)	43(1)
C(30)	8097(4)	5120(2)	3385(2)	41(1)
C(31)	8874(4)	4536(2)	3785(2)	32(1)
C(32)	11054(3)	3292(2)	4602(2)	26(1)
C(33)	11759(4)	3836(2)	5073(2)	29(1)
C(34)	13194(4)	3995(2)	5144(2)	34(1)
C(35)	13959(4)	3624(2)	4751(2)	43(1)
C(36)	13257(4)	3095(3)	4278(2)	63(1)
C(37)	11821(4)	2928(2)	4208(2)	47(1)

U(eq) is defined as 1/3 the trace of the Uij tensor.

Table 3. Bond lengths (A) and angles (deg) for pal36

Pd(1)-N(1)	2.100(2)	Pd(1)-P(4)	2.2528(8)
Pd(1)-S(1)	2.289(1)	Pd(1)-Cl(1)	2.3869(7)
S(1)-C(1)	1.824(3)	P(3)-N(1)	1.597(3)

ANNEXE

P(3)-C(2)	1.799(3)	P(3)-C(1)	1.801(3)	C(9)-C(8)-P(3)	116.9(3)	C(10)-C(9)-C(8)	119.9(3)
P(3)-C(8)	1.808(3)	P(4)-C(26)	1.818(3)	C(10)-C(9)-H(9)	120.0	C(8)-C(9)-H(9)	120.0
P(4)-C(20)	1.825(3)	P(4)-C(32)	1.829(3)	C(11)-C(10)-C(9)	120.8(4)	C(11)-C(10)-H(10)	119.6
N(1)-C(14)	1.424(4)	C(1)-H(1A)	0.9900	C(9)-C(10)-H(10)	119.6	C(10)-C(11)-C(12)	120.2(3)
C(1)-H(1B)	0.9900	C(2)-C(3)	1.394(5)	C(10)-C(11)-H(11)	119.9	C(12)-C(11)-H(11)	119.9
C(2)-C(7)	1.398(4)	C(3)-C(4)	1.376(5)	C(13)-C(12)-C(11)	118.9(3)	C(13)-C(12)-H(12)	120.5
C(3)-H(3)	0.9500	C(4)-C(5)	1.383(6)	C(11)-C(12)-H(12)	120.5	C(12)-C(13)-C(8)	121.3(3)
C(4)-H(4)	0.9500	C(5)-C(6)	1.372(5)	C(12)-C(13)-H(13)	119.4	C(8)-C(13)-H(13)	119.4
C(5)-H(5)	0.9500	C(6)-C(7)	1.380(5)	C(15)-C(14)-C(19)	118.7(3)	C(15)-C(14)-N(1)	123.2(3)
C(6)-H(6)	0.9500	C(7)-H(7)	0.9500	C(19)-C(14)-N(1)	118.1(3)	C(14)-C(15)-C(16)	120.7(3)
C(8)-C(13)	1.388(4)	C(8)-C(9)	1.393(5)	C(14)-C(15)-H(15)	119.7	C(16)-C(15)-H(15)	119.7
C(9)-C(10)	1.379(5)	C(9)-H(9)	0.9500	C(17)-C(16)-C(15)	120.5(4)	C(17)-C(16)-H(16)	119.8
C(10)-C(11)	1.374(5)	C(10)-H(10)	0.9500	C(15)-C(16)-H(16)	119.8	C(16)-C(17)-C(18)	118.9(4)
C(11)-C(12)	1.387(5)	C(11)-H(11)	0.9500	C(16)-C(17)-H(17)	120.6	C(18)-C(17)-H(17)	120.6
C(12)-C(13)	1.386(4)	C(12)-H(12)	0.9500	C(19)-C(18)-C(17)	120.8(4)	C(19)-C(18)-H(18)	119.6
C(13)-H(13)	0.9500	C(14)-C(15)	1.380(4)	C(17)-C(18)-H(18)	119.6	C(18)-C(19)-C(14)	120.5(4)
C(14)-C(19)	1.401(5)	C(15)-C(16)	1.394(5)	C(18)-C(19)-H(19)	119.7	C(14)-C(19)-H(19)	119.7
C(15)-H(15)	0.9500	C(16)-C(17)	1.384(5)	C(21)-C(20)-C(25)	119.0(3)	C(21)-C(20)-P(4)	121.9(2)
C(16)-H(16)	0.9500	C(17)-C(18)	1.392(5)	C(25)-C(20)-P(4)	119.0(2)	C(20)-C(21)-C(22)	120.2(3)
C(17)-H(17)	0.9500	C(18)-C(19)	1.375(5)	C(20)-C(21)-H(21)	119.9	C(22)-C(21)-H(21)	119.9
C(18)-H(18)	0.9500	C(19)-H(19)	0.9500	C(23)-C(22)-C(21)	120.1(3)	C(23)-C(22)-H(22)	119.9
C(20)-C(21)	1.386(4)	C(20)-C(25)	1.402(4)	C(21)-C(22)-H(22)	119.9	C(24)-C(23)-C(22)	119.8(3)
C(21)-C(22)	1.393(4)	C(21)-H(21)	0.9500	C(24)-C(23)-H(23)	120.1	C(22)-C(23)-H(23)	120.1
C(22)-C(23)	1.386(5)	C(22)-H(22)	0.9500	C(23)-C(24)-C(25)	120.9(3)	C(23)-C(24)-H(24)	119.6
C(23)-C(24)	1.371(5)	C(23)-H(23)	0.9500	C(25)-C(24)-H(24)	119.6	C(24)-C(25)-C(20)	120.0(3)
C(24)-C(25)	1.382(4)	C(24)-H(24)	0.9500	C(24)-C(25)-H(25)	120.0	C(20)-C(25)-H(25)	120.0
C(25)-H(25)	0.9500	C(26)-C(27)	1.387(4)	C(27)-C(26)-C(31)	119.2(3)	C(27)-C(26)-P(4)	117.7(2)
C(26)-C(31)	1.387(4)	C(27)-C(28)	1.384(5)	C(31)-C(26)-P(4)	123.0(3)	C(28)-C(27)-C(26)	120.2(3)
C(27)-H(27)	0.9500	C(28)-C(29)	1.395(5)	C(28)-C(27)-H(27)	119.9	C(26)-C(27)-H(27)	119.9
C(28)-H(28)	0.9500	C(29)-C(30)	1.370(5)	C(27)-C(28)-C(29)	119.8(4)	C(27)-C(28)-H(28)	120.1
C(29)-H(29)	0.9500	C(30)-C(31)	1.384(5)	C(29)-C(28)-H(28)	120.1	C(30)-C(29)-C(28)	120.2(3)
C(30)-H(30)	0.9500	C(31)-H(31)	0.9500	C(30)-C(29)-H(29)	119.9	C(28)-C(29)-H(29)	119.9
C(32)-C(37)	1.369(5)	C(32)-C(33)	1.398(4)	C(29)-C(30)-C(31)	119.8(3)	C(29)-C(30)-H(30)	120.1
C(33)-C(34)	1.379(4)	C(33)-H(33)	0.9500	C(31)-C(30)-H(30)	120.1	C(30)-C(31)-C(26)	120.7(3)
C(34)-C(35)	1.371(5)	C(34)-H(34)	0.9500	C(30)-C(31)-H(31)	119.6	C(26)-C(31)-H(31)	119.6
C(35)-C(36)	1.384(5)	C(35)-H(35)	0.9500	C(37)-C(32)-C(33)	118.4(3)	C(37)-C(32)-P(4)	120.8(3)
C(36)-C(37)	1.383(5)	C(36)-H(36)	0.9500	C(33)-C(32)-P(4)	120.9(2)	C(34)-C(33)-C(32)	120.8(3)
C(37)-H(37)	0.9500			C(34)-C(33)-H(33)	119.6	C(32)-C(33)-H(33)	119.6
				C(35)-C(34)-C(33)	120.6(3)	C(35)-C(34)-H(34)	119.7
				C(33)-C(34)-H(34)	119.7	C(34)-C(35)-C(36)	118.6(3)
				C(34)-C(35)-H(35)	120.7	C(36)-C(35)-H(35)	120.7
				C(37)-C(36)-C(35)	121.0(4)	C(37)-C(36)-H(36)	119.5
				C(35)-C(36)-H(36)	119.5	C(32)-C(37)-C(36)	120.6(3)
				C(32)-C(37)-H(37)	119.7	C(36)-C(37)-H(37)	119.7

N(1)-Pd(1)-P(4)	177.26(7)	N(1)-Pd(1)-S(1)	88.52(7)
P(4)-Pd(1)-S(1)	89.87(3)	N(1)-Pd(1)-Cl(1)	92.45(7)
P(4)-Pd(1)-Cl(1)	89.73(3)	S(1)-Pd(1)-Cl(1)	163.28(3)
C(1)-S(1)-Pd(1)	103.6(1)	N(1)-P(3)-C(2)	115.0(2)
N(1)-P(3)-C(1)	104.9(2)	C(2)-P(3)-C(1)	107.1(2)
N(1)-P(3)-C(8)	112.8(1)	C(2)-P(3)-C(8)	108.3(2)
C(1)-P(3)-C(8)	108.4(2)	C(26)-P(4)-C(20)	104.6(1)
C(26)-P(4)-C(32)	106.1(1)	C(20)-P(4)-C(32)	103.0(1)
C(26)-P(4)-Pd(1)	110.0(1)	C(20)-P(4)-Pd(1)	115.6(1)
C(32)-P(4)-Pd(1)	116.5(1)	C(14)-N(1)-P(3)	122.8(2)
C(14)-N(1)-Pd(1)	124.8(2)	P(3)-N(1)-Pd(1)	111.0(1)
P(3)-C(1)-S(1)	109.5(2)	P(3)-C(1)-H(1A)	109.8
S(1)-C(1)-H(1A)	109.8	P(3)-C(1)-H(1B)	109.8
S(1)-C(1)-H(1B)	109.8	H(1A)-C(1)-H(1B)	108.2
C(3)-C(2)-C(7)	119.5(3)	C(3)-C(2)-P(3)	120.7(3)
C(7)-C(2)-P(3)	119.8(3)	C(4)-C(3)-C(2)	120.6(4)
C(4)-C(3)-H(3)	119.7	C(2)-C(3)-H(3)	119.7
C(3)-C(4)-C(5)	119.4(4)	C(3)-C(4)-H(4)	120.3
C(5)-C(4)-H(4)	120.3	C(6)-C(5)-C(4)	120.4(4)
C(6)-C(5)-H(5)	119.8	C(4)-C(5)-H(5)	119.8
C(5)-C(6)-C(7)	121.0(4)	C(5)-C(6)-H(6)	119.5
C(7)-C(6)-H(6)	119.5	C(6)-C(7)-C(2)	119.0(3)
C(6)-C(7)-H(7)	120.5	C(2)-C(7)-H(7)	120.5
C(13)-C(8)-C(9)	118.8(3)	C(13)-C(8)-P(3)	124.3(2)

Table 4. Anisotropic displacement parameters ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) for pa136

atom	U11	U22	U33	U23	U13	U12
Pd(1)	25(1)	23(1)	22(1)	-1(1)	6(1)	-3(1)
Cl(1)	23(1)	23(1)	18(1)	-3(1)	9(1)	-5(1)
S(1)	40(1)	37(1)	25(1)	-5(1)	13(1)	-13(1)
P(3)	27(1)	24(1)	27(1)	1(1)	8(1)	-3(1)
P(4)	23(1)	23(1)	21(1)	0(1)	4(1)	-2(1)
N(1)	26(2)	21(1)	33(2)	-4(1)	8(1)	-1(1)
C(1)	37(2)	38(2)	29(2)	0(2)	10(2)	-13(2)
C(2)	27(2)	25(2)	31(2)	-7(1)	5(2)	0(1)
C(3)	30(2)	32(2)	52(2)	-8(2)	15(2)	1(2)
C(4)	28(2)	44(2)	66(3)	-12(2)	8(2)	3(2)
C(5)	41(3)	40(2)	52(3)	-9(2)	-7(2)	12(2)
C(6)	47(3)	31(2)	37(2)	2(2)	-1(2)	1(2)
C(7)	31(2)	28(2)	30(2)	-2(2)	3(2)	-5(2)
C(8)	28(2)	24(2)	34(2)	2(1)	13(2)	-2(1)

ANNEXE

C(9)	33(2)	37(2)	50(2)	7(2)	-1(2)	-3(2)
C(10)	48(3)	30(2)	77(3)	17(2)	2(2)	2(2)
C(11)	52(3)	25(2)	69(3)	4(2)	10(2)	-5(2)
C(12)	27(2)	30(2)	53(2)	-4(2)	10(2)	-7(2)
C(13)	29(2)	28(2)	37(2)	1(2)	6(2)	0(2)
C(14)	29(2)	22(2)	34(2)	2(1)	12(2)	-4(1)
C(15)	41(2)	31(2)	32(2)	0(2)	12(2)	5(2)
C(16)	69(3)	38(2)	35(2)	1(2)	15(2)	3(2)
C(17)	60(3)	28(2)	61(3)	-1(2)	34(2)	5(2)
C(18)	36(2)	37(2)	71(3)	-3(2)	19(2)	6(2)
C(19)	29(2)	37(2)	48(2)	-6(2)	7(2)	0(2)
C(20)	26(2)	24(2)	24(2)	-3(1)	8(2)	-7(1)
C(21)	31(2)	25(2)	26(2)	-1(1)	4(2)	0(1)
C(22)	38(2)	32(2)	35(2)	-6(2)	14(2)	1(2)
C(23)	47(2)	40(2)	24(2)	-8(2)	12(2)	-8(2)
C(24)	42(2)	34(2)	20(2)	4(2)	2(2)	-6(2)
C(25)	28(2)	27(2)	28(2)	-1(1)	2(2)	-1(1)
C(26)	30(2)	26(2)	21(2)	-1(1)	7(2)	0(1)
C(27)	30(2)	32(2)	32(2)	3(2)	2(2)	-3(2)
C(28)	41(2)	43(2)	40(2)	5(2)	-2(2)	3(2)
C(29)	56(3)	39(2)	27(2)	6(2)	-4(2)	8(2)
C(30)	57(3)	32(2)	31(2)	7(2)	3(2)	-6(2)
C(31)	30(2)	32(2)	31(2)	2(2)	2(2)	-5(2)
C(32)	25(2)	25(2)	28(2)	2(1)	7(2)	-3(1)
C(33)	30(2)	23(2)	33(2)	0(1)	7(2)	0(1)
C(34)	30(2)	26(2)	40(2)	-1(2)	-1(2)	-6(2)
C(35)	25(2)	62(3)	42(2)	-2(2)	7(2)	-13(2)
C(36)	34(3)	111(4)	47(3)	-32(3)	18(2)	-15(2)
C(37)	27(2)	79(3)	38(2)	-28(2)	11(2)	-15(2)

The anisotropic displacement factor exponent takes the form
 $2 \pi^2 [h^2 a^{*2} U(11) + \dots + 2 h k a^* b^* U(12)]$

Table 5. Hydrogen Coordinates ($\text{\AA} \times 10^4$) and equivalent isotropic displacement parameters ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) for pal36

atom	x	y	z	U(eq)
H(1A)	6825	288	5089	41
H(1B)	5351	780	4883	41
H(3)	3168	536	3840	45
H(4)	1320	1276	3198	56
H(5)	1842	2273	2500	57
H(6)	4172	2499	2424	48
H(7)	6029	1712	3015	36
H(9)	7506	-980	4530	50
H(10)	6950	-2358	4479	65
H(11)	4851	-2823	3814	59
H(12)	3356	-1917	3121	44
H(13)	3890	-530	3182	38
H(15)	6871	128	2637	41
H(16)	8014	-757	2054	56
H(17)	10287	-1263.0001	2518	56
H(18)	11379	-895.9999	3582	56

H(19)	10237	-31	4165	46
H(21)	7572	4339	5019	33
H(22)	7149	4631	6041	41
H(23)	8132	3805	6926	44
H(24)	9537	2701	6793	40
H(25)	9995	2407	5786	34
H(27)	6291	3276	3836	38
H(28)	4968	4274	3180	51
H(29)	6114	5437	2903	52
H(30)	8564	5583	3261	49
H(31)	9873	4605	3940	38
H(33)	11243	4099	5349	35
H(34)	13657	4365	5468	40
H(35)	14950	3729	4802	52
H(36)	13770	2843	3996	75
H(37)	11362	2557	3884	57

Table 1. Crystal data for **32**

Compound	ep719
Molecular formula	$\text{C}_{48}\text{H}_{41}\text{N}_3\text{P}_2\text{CH}_2\text{Cl}_2\cdot 2(\text{Br})$
Molecular weight	1008.99
Crystal habit	Red Purple Block
Crystal dimensions(mm)	0.18x0.12x0.08
Crystal system	triclinic
Space group	Pbar1
a(\AA)	9.1330(10)
b(\AA)	13.3990(10)
c(\AA)	19.4920(10)
$\alpha(^{\circ})$	102.2110(10)
$\beta(^{\circ})$	103.3310(10)
$\gamma(^{\circ})$	96.8710(10)
V(\AA^3)	2232.7(3)
Z	2
d(g·cm ⁻³)	1.501
F(000)	1026
$\mu(\text{cm}^{-1})$	2.106
Absorption corrections	multi-scan ; 0.7030 min, 0.8496 max
Diffractometer	KappaCCD
X-ray source	MoK α
$\lambda(\text{\AA})$	0.71069

ANNEXE

Monochromator	graphite
T (K)	150.0(1)
Scan mode	phi and omega scans
Maximum θ	27.47
HKL ranges	-11 11 ; -16 17 ; -24 25
Reflections measured	29783
Unique data	10128
Rint	0.0431
Reflections used	8065
Criterion	$I > 2\sigma(I)$
Refinement type	Fsqd
Hydrogen atoms	mixed
Parameters refined	532
Reflections / parameter	15
wR2	0.1547
R1	0.0521
Weights a, b	0.0871 ; 2.3425
GoF	1.056
difference peak / hole ($e \text{ \AA}^{-3}$)	1.433(0.104) / -0.823(0.104)

Table 2. Atomic Coordinates ($A \times 10^4$) and equivalent isotropic displacement parameters ($A^2 \times 10^3$) for ep719

atom	x	y	z	U(eq)
P(1)	8539(1)	2275(1)	2824(1)	31(1)
P(2)	10201(1)	7199(1)	2100(1)	24(1)
N(1)	7845(3)	3350(2)	2902(2)	32(1)
N(2)	7637(3)	5444(2)	3219(2)	33(1)
N(3)	9345(3)	6754(2)	2655(2)	28(1)
C(1)	6815(4)	3677(3)	3315(2)	31(1)
C(2)	5909(4)	2993(3)	3558(2)	32(1)
C(3)	4902(4)	3367(3)	3950(2)	34(1)
C(4)	4760(4)	4399(3)	4067(2)	38(1)
C(5)	5663(4)	5072(3)	3827(2)	35(1)
C(6)	6720(4)	4733(3)	3461(2)	30(1)
C(7)	9221(4)	5734(2)	3542(2)	27(1)
C(8)	9950(4)	5391(3)	4134(2)	31(1)
C(9)	11511(4)	5698(3)	4448(2)	39(1)
C(10)	12351(4)	6372(3)	4187(2)	42(1)
C(11)	11643(4)	6728(3)	3601(2)	35(1)
C(12)	10108(4)	6401(2)	3266(2)	27(1)
C(13)	10139(4)	2537(3)	2453(2)	33(1)
C(14)	10648(4)	1706(3)	2070(2)	41(1)
C(15)	11953(5)	1906(4)	1823(2)	48(1)
C(16)	12709(4)	2891(4)	1955(2)	49(1)
C(17)	12205(5)	3721(4)	2343(2)	46(1)

C(18)	10930(4)	3544(3)	2593(2)	40(1)
C(19)	7213(4)	1181(3)	2207(2)	31(1)
C(20)	6091(4)	1387(3)	1663(2)	33(1)
C(21)	5118(4)	571(3)	1123(2)	37(1)
C(22)	5246(4)	-439(3)	1137(2)	40(1)
C(23)	6330(4)	-653(3)	1682(2)	42(1)
C(24)	7337(4)	153(3)	2216(2)	40(1)
C(25)	9201(4)	2026(3)	3705(2)	34(1)
C(26)	8408(5)	1267(4)	3941(2)	49(1)
C(27)	9032(6)	1117(4)	4628(3)	58(1)
C(28)	10388(6)	1710(4)	5070(2)	58(1)
C(29)	11146(5)	2444(3)	4831(2)	51(1)
C(30)	10584(5)	2619(3)	4154(2)	41(1)
C(31)	11334(4)	8466(2)	2530(2)	28(1)
C(32)	10902(4)	9065(3)	3113(2)	33(1)
C(33)	11697(5)	10061(3)	3443(2)	44(1)
C(34)	12880(5)	10473(3)	3212(2)	48(1)
C(35)	13314(5)	9897(3)	2633(2)	43(1)
C(36)	12528(4)	8897(3)	2289(2)	34(1)
C(37)	8703(3)	7304(2)	1356(2)	25(1)
C(38)	8980(4)	8049(3)	967(2)	31(1)
C(39)	7889(4)	8078(3)	351(2)	35(1)
C(40)	6507(4)	7397(3)	129(2)	34(1)
C(41)	6226(4)	6670(3)	516(2)	34(1)
C(42)	7317(4)	6616(2)	1127(2)	30(1)
C(43)	11371(4)	6334(2)	1762(2)	26(1)
C(44)	10642(4)	5475(2)	1173(2)	32(1)
C(45)	11528(4)	4843(3)	858(2)	37(1)
C(46)	13109(4)	5034(3)	1129(2)	37(1)
C(47)	13821(4)	5861(3)	1724(2)	34(1)
C(48)	12954(4)	6515(2)	2040(2)	29(1)
Cl(1)	7966(1)	2769(1)	-286(1)	42(1)
Cl(2)	8603(1)	876(1)	179(1)	50(1)
C(49)	8690(6)	2243(3)	451(2)	48(1)
Br(1)	6712(1)	7971(1)	3173(1)	48(1)
Br(2)	6830(1)	4018(1)	1392(1)	40(1)

U(eq) is defined as 1/3 the trace of the U_{ij} tensor.

Table 3. Bond lengths (A) and angles (deg) for ep719

P(1)-N(1)	1.634(3)	P(1)-C(19)	1.795(4)
P(1)-C(25)	1.799(3)	P(1)-C(13)	1.803(3)
P(2)-N(3)	1.639(3)	P(2)-C(37)	1.791(3)
P(2)-C(43)	1.794(3)	P(2)-C(31)	1.799(3)
N(1)-C(1)	1.424(4)	N(1)-H(1N)	0.90(5)
N(2)-C(7)	1.408(4)	N(2)-C(6)	1.418(4)
N(2)-H(2N)	0.840(1)	N(3)-C(12)	1.436(4)
N(3)-H(3N)	0.80(5)	C(1)-C(2)	1.390(5)
C(1)-C(6)	1.400(5)	C(2)-C(3)	1.398(5)
C(2)-H(2)	0.9500	C(3)-C(4)	1.380(5)
C(3)-H(3)	0.9500	C(4)-C(5)	1.375(5)
C(4)-H(4)	0.9500	C(5)-C(6)	1.391(5)
C(5)-H(5)	0.9500	C(7)-C(8)	1.390(5)
C(7)-C(12)	1.405(5)	C(8)-C(9)	1.388(5)
C(8)-H(8)	0.9500	C(9)-C(10)	1.368(5)
C(9)-H(9)	0.9500	C(10)-C(11)	1.383(5)
C(10)-H(10)	0.9500	C(11)-C(12)	1.377(5)
C(11)-H(11)	0.9500	C(13)-C(18)	1.392(5)
C(13)-C(14)	1.393(5)	C(14)-C(15)	1.403(6)
C(14)-H(14)	0.9500	C(15)-C(16)	1.356(7)
C(15)-H(15)	0.9500	C(16)-C(17)	1.396(6)
C(16)-H(16)	0.9500	C(17)-C(18)	1.377(5)
C(17)-H(17)	0.9500	C(18)-H(18)	0.9500

ANNEXE

C(19)-C(20)	1.393(5)	C(19)-C(24)	1.399(5)
C(20)-C(21)	1.394(5)	C(20)-H(20)	0.9500
C(21)-C(22)	1.378(5)	C(21)-H(21)	0.9500
C(22)-C(23)	1.380(6)	C(22)-H(22)	0.9500
C(23)-C(24)	1.393(5)	C(23)-H(23)	0.9500
C(24)-H(24)	0.9500	C(25)-C(26)	1.395(6)
C(25)-C(30)	1.396(5)	C(26)-C(27)	1.396(6)
C(26)-H(26)	0.9500	C(27)-C(28)	1.375(7)
C(27)-H(27)	0.9500	C(28)-C(29)	1.357(7)
C(28)-H(28)	0.9500	C(29)-C(30)	1.381(6)
C(29)-H(29)	0.9500	C(30)-H(30)	0.9500
C(31)-C(36)	1.393(5)	C(31)-C(32)	1.409(4)
C(32)-C(33)	1.383(5)	C(32)-H(32)	0.9500
C(33)-C(34)	1.365(6)	C(33)-H(33)	0.9500
C(34)-C(35)	1.391(6)	C(34)-H(34)	0.9500
C(35)-C(36)	1.388(5)	C(35)-H(35)	0.9500
C(36)-H(36)	0.9500	C(37)-C(42)	1.392(5)
C(37)-C(38)	1.408(4)	C(38)-C(39)	1.383(5)
C(38)-H(38)	0.9500	C(39)-C(40)	1.385(5)
C(39)-H(39)	0.9500	C(40)-C(41)	1.387(5)
C(40)-H(40)	0.9500	C(41)-C(42)	1.386(5)
C(41)-H(41)	0.9500	C(42)-H(42)	0.9500
C(43)-C(48)	1.393(5)	C(43)-C(44)	1.411(4)
C(44)-C(45)	1.386(5)	C(44)-H(44)	0.9500
C(45)-C(46)	1.390(5)	C(45)-H(45)	0.9500
C(46)-C(47)	1.390(5)	C(46)-H(46)	0.9500
C(47)-C(48)	1.391(4)	C(47)-H(47)	0.9500
C(48)-H(48)	0.9500	Cl(1)-C(49)	1.761(4)
Cl(2)-C(49)	1.782(4)	C(49)-H(49A)	0.9900
C(49)-H(49B)	0.9900		

N(1)-P(1)-C(19)	113.1(2)	N(1)-P(1)-C(25)	110.2(2)
C(19)-P(1)-C(25)	111.0(2)	N(1)-P(1)-C(13)	103.8(2)
C(19)-P(1)-C(13)	108.7(2)	C(25)-P(1)-C(13)	109.8(2)
N(3)-P(2)-C(37)	105.9(1)	N(3)-P(2)-C(43)	111.8(2)
C(37)-P(2)-C(43)	109.3(1)	N(3)-P(2)-C(31)	111.3(2)
C(37)-P(2)-C(31)	108.6(1)	C(43)-P(2)-C(31)	109.8(2)
C(1)-N(1)-P(1)	128.1(3)	C(1)-N(1)-H(1N)	114(3)
P(1)-N(1)-H(1N)	111(3)	C(7)-N(2)-C(6)	121.0(3)
C(7)-N(2)-H(2N)	111(3)	C(6)-N(2)-H(2N)	113(3)
C(12)-N(3)-P(2)	124.4(2)	C(12)-N(3)-H(3N)	115(3)
P(2)-N(3)-H(3N)	116(3)	C(2)-C(1)-C(6)	120.4(3)
C(2)-C(1)-N(1)	122.7(3)	C(6)-C(1)-N(1)	116.9(3)
C(1)-C(2)-C(3)	119.5(3)	C(1)-C(2)-H(2)	120.3
C(3)-C(2)-H(2)	120.3	C(4)-C(3)-C(2)	120.2(3)
C(4)-C(3)-H(3)	119.9	C(2)-C(3)-H(3)	119.9
C(5)-C(4)-C(3)	119.9(3)	C(5)-C(4)-H(4)	120.0
C(3)-C(4)-H(4)	120.0	C(4)-C(5)-C(6)	121.3(3)
C(4)-C(5)-H(5)	119.4	C(6)-C(5)-H(5)	119.4
C(5)-C(6)-C(1)	118.6(3)	C(5)-C(6)-N(2)	120.1(3)
C(1)-C(6)-N(2)	121.3(3)	C(8)-C(7)-C(12)	118.2(3)
C(8)-C(7)-N(2)	122.3(3)	C(12)-C(7)-N(2)	119.5(3)
C(9)-C(8)-C(7)	121.2(3)	C(9)-C(8)-H(8)	119.4
C(7)-C(8)-H(8)	119.4	C(10)-C(9)-C(8)	120.0(3)
C(10)-C(9)-H(9)	120.0	C(8)-C(9)-H(9)	120.0
C(9)-C(10)-C(11)	119.7(3)	C(9)-C(10)-H(10)	120.1
C(11)-C(10)-H(10)	120.1	C(12)-C(11)-C(10)	121.1(3)
C(12)-C(11)-H(11)	119.5	C(10)-C(11)-H(11)	119.5
C(11)-C(12)-C(7)	119.8(3)	C(11)-C(12)-N(3)	122.3(3)
C(7)-C(12)-N(3)	117.9(3)	C(18)-C(13)-C(14)	120.2(3)
C(18)-C(13)-P(1)	120.6(3)	C(14)-C(13)-P(1)	119.0(3)
C(13)-C(14)-C(15)	118.9(4)	C(13)-C(14)-H(14)	120.6
C(15)-C(14)-H(14)	120.6	C(16)-C(15)-C(14)	120.6(4)

C(16)-C(15)-H(15)	119.7	C(14)-C(15)-H(15)	119.7
C(15)-C(16)-C(17)	120.5(4)	C(15)-C(16)-H(16)	119.8
C(17)-C(16)-H(16)	119.8	C(18)-C(17)-C(16)	120.0(4)
C(18)-C(17)-H(17)	120.0	C(16)-C(17)-H(17)	120.0
C(17)-C(18)-C(13)	119.8(4)	C(17)-C(18)-H(18)	120.1
C(13)-C(18)-H(18)	120.1	C(20)-C(19)-C(24)	119.8(3)
C(20)-C(19)-P(1)	116.9(3)	C(24)-C(19)-P(1)	123.1(3)
C(19)-C(20)-C(21)	119.9(3)	C(19)-C(20)-H(20)	120.0
C(21)-C(20)-H(20)	120.0	C(22)-C(21)-C(20)	120.0(3)
C(22)-C(21)-H(21)	120.0	C(20)-C(21)-H(21)	120.0
C(21)-C(22)-C(23)	120.6(3)	C(21)-C(22)-H(22)	119.7
C(23)-C(22)-H(22)	119.7	C(22)-C(23)-C(24)	120.3(3)
C(22)-C(23)-H(23)	119.9	C(24)-C(23)-H(23)	119.9
C(23)-C(24)-C(19)	119.5(3)	C(23)-C(24)-H(24)	120.3
C(19)-C(24)-H(24)	120.3	C(26)-C(25)-C(30)	120.0(3)
C(26)-C(25)-P(1)	122.8(3)	C(30)-C(25)-P(1)	117.2(3)
C(25)-C(26)-C(27)	118.6(4)	C(25)-C(26)-H(26)	120.7
C(27)-C(26)-H(26)	120.7	C(28)-C(27)-C(26)	121.1(4)
C(28)-C(27)-H(27)	119.4	C(26)-C(27)-H(27)	119.4
C(29)-C(28)-C(27)	119.5(4)	C(29)-C(28)-H(28)	120.2
C(27)-C(28)-H(28)	120.2	C(28)-C(29)-C(30)	121.7(4)
C(28)-C(29)-H(29)	119.2	C(30)-C(29)-H(29)	119.2
C(29)-C(30)-C(25)	119.1(4)	C(29)-C(30)-H(30)	120.4
C(25)-C(30)-H(30)	120.4	C(36)-C(31)-C(32)	119.4(3)
C(36)-C(31)-P(2)	123.7(2)	C(32)-C(31)-P(2)	116.7(3)
C(33)-C(32)-C(31)	119.1(3)	C(33)-C(32)-H(32)	120.5
C(31)-C(32)-H(32)	120.5	C(34)-C(33)-C(32)	121.2(3)
C(34)-C(33)-H(33)	119.4	C(32)-C(33)-H(33)	119.4
C(33)-C(34)-C(35)	120.5(3)	C(33)-C(34)-H(34)	119.8
C(35)-C(34)-H(34)	119.8	C(36)-C(35)-C(34)	119.4(4)
C(36)-C(35)-H(35)	120.3	C(34)-C(35)-H(35)	120.3
C(35)-C(36)-C(31)	120.3(3)	C(35)-C(36)-H(36)	119.8
C(31)-C(36)-H(36)	119.8	C(42)-C(37)-P(2)	121.1(2)
C(42)-C(37)-P(2)	121.1(2)	C(38)-C(37)-P(2)	119.1(2)
C(39)-C(38)-C(37)	119.9(3)	C(39)-C(38)-H(38)	120.1
C(37)-C(38)-H(38)	120.1	C(38)-C(39)-C(40)	120.1(3)
C(38)-C(39)-H(39)	119.9	C(40)-C(39)-H(39)	119.9
C(39)-C(40)-C(41)	120.0(3)	C(39)-C(40)-H(40)	120.0
C(41)-C(40)-H(40)	120.0	C(42)-C(41)-C(40)	120.7(3)
C(42)-C(41)-H(41)	119.7	C(40)-C(41)-H(41)	119.7
C(41)-C(42)-C(37)	119.6(3)	C(41)-C(42)-H(42)	120.2
C(37)-C(42)-H(42)	120.2	C(48)-C(43)-C(44)	120.2(3)
C(48)-C(43)-P(2)	122.1(2)	C(44)-C(43)-P(2)	117.6(2)
C(45)-C(44)-C(43)	119.0(3)	C(45)-C(44)-H(44)	120.5
C(43)-C(44)-H(44)	120.5	C(44)-C(45)-C(46)	120.7(3)
C(44)-C(45)-H(45)	119.7	C(46)-C(45)-H(45)	119.7
C(45)-C(46)-C(47)	120.2(3)	C(45)-C(46)-H(46)	119.9
C(47)-C(46)-H(46)	119.9	C(46)-C(47)-C(48)	120.0(3)
C(46)-C(47)-H(47)	120.0	C(48)-C(47)-H(47)	120.0
C(47)-C(48)-C(43)	119.9(3)	C(47)-C(48)-H(48)	120.1
C(43)-C(48)-H(48)	120.1	Cl(1)-C(49)-Cl(2)	112.4(2)
Cl(1)-C(49)-H(49A)	109.1	Cl(2)-C(49)-H(49A)	109.1
Cl(1)-C(49)-H(49B)	109.1	Cl(2)-C(49)-H(49B)	109.1
H(49A)-C(49)-H(49B)	107.8		

Table 4. Anisotropic displacement parameters ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) for ep719

atom	U11	U22	U33	U23	U13	U12
P(1)	29(1)	35(1)	28(1)	7(1)	6(1)	5(1)
P(2)	22(1)	22(1)	27(1)	8(1)	8(1)	4(1)
N(1)	33(2)	32(1)	31(1)	9(1)	9(1)	5(1)
N(2)	29(2)	30(1)	38(2)	15(1)	2(1)	-1(1)

ANNEXE

N(3)	21(1)	33(1)	33(1)	15(1)	9(1)	4(1)
C(1)	27(2)	38(2)	26(2)	7(1)	7(1)	5(1)
C(2)	31(2)	26(2)	36(2)	5(1)	5(1)	3(1)
C(3)	37(2)	31(2)	34(2)	8(1)	12(1)	0(1)
C(4)	42(2)	38(2)	35(2)	6(1)	15(2)	8(2)
C(5)	35(2)	31(2)	34(2)	5(1)	6(1)	4(1)
C(6)	29(2)	29(2)	30(2)	10(1)	2(1)	-1(1)
C(7)	30(2)	21(1)	27(2)	2(1)	7(1)	5(1)
C(8)	36(2)	29(2)	30(2)	9(1)	11(1)	6(1)
C(9)	36(2)	51(2)	30(2)	16(2)	4(1)	10(2)
C(10)	28(2)	56(2)	39(2)	15(2)	4(1)	3(2)
C(11)	31(2)	37(2)	39(2)	14(2)	11(1)	3(1)
C(12)	31(2)	26(2)	25(1)	6(1)	8(1)	6(1)
C(13)	27(2)	46(2)	26(2)	7(1)	8(1)	7(1)
C(14)	40(2)	44(2)	45(2)	16(2)	14(2)	15(2)
C(15)	46(2)	62(3)	49(2)	19(2)	23(2)	28(2)
C(16)	30(2)	81(3)	46(2)	30(2)	15(2)	13(2)
C(17)	36(2)	58(2)	45(2)	21(2)	10(2)	0(2)
C(18)	32(2)	45(2)	41(2)	8(2)	11(2)	4(2)
C(19)	30(2)	30(2)	34(2)	8(1)	10(1)	5(1)
C(20)	30(2)	32(2)	34(2)	7(1)	6(1)	6(1)
C(21)	32(2)	38(2)	37(2)	8(1)	5(1)	5(1)
C(22)	34(2)	36(2)	42(2)	-4(2)	6(2)	2(2)
C(23)	39(2)	26(2)	61(2)	8(2)	14(2)	11(2)
C(24)	37(2)	36(2)	45(2)	10(2)	6(2)	12(2)
C(25)	35(2)	39(2)	29(2)	7(1)	7(1)	13(2)
C(26)	40(2)	70(3)	44(2)	23(2)	13(2)	14(2)
C(27)	62(3)	73(3)	54(3)	37(2)	21(2)	21(2)
C(28)	75(3)	77(3)	31(2)	19(2)	13(2)	40(3)
C(29)	57(3)	51(2)	34(2)	-3(2)	-3(2)	19(2)
C(30)	49(2)	37(2)	31(2)	0(1)	3(2)	12(2)
C(31)	28(2)	25(2)	28(2)	5(1)	5(1)	4(1)
C(32)	34(2)	31(2)	38(2)	8(1)	14(1)	11(1)
C(33)	53(2)	30(2)	43(2)	-5(2)	12(2)	10(2)
C(34)	52(2)	23(2)	58(2)	-3(2)	12(2)	-3(2)
C(35)	42(2)	32(2)	53(2)	7(2)	16(2)	-3(2)
C(36)	35(2)	29(2)	36(2)	4(1)	12(1)	2(1)
C(37)	25(2)	25(1)	28(2)	8(1)	9(1)	8(1)
C(38)	30(2)	31(2)	33(2)	12(1)	7(1)	1(1)
C(39)	39(2)	35(2)	37(2)	17(1)	11(2)	11(2)
C(40)	36(2)	33(2)	30(2)	4(1)	2(1)	11(1)
C(41)	29(2)	29(2)	38(2)	3(1)	4(1)	3(1)
C(42)	32(2)	23(2)	35(2)	6(1)	12(1)	4(1)
C(43)	28(2)	21(1)	29(2)	5(1)	8(1)	6(1)
C(44)	29(2)	26(2)	37(2)	5(1)	3(1)	4(1)
C(45)	43(2)	26(2)	38(2)	2(1)	9(2)	7(1)
C(46)	41(2)	33(2)	42(2)	8(1)	19(2)	16(2)
C(47)	27(2)	35(2)	42(2)	10(1)	13(1)	7(1)
C(48)	26(2)	28(2)	33(2)	6(1)	9(1)	2(1)
Cl(1)	51(1)	40(1)	40(1)	15(1)	15(1)	9(1)
Cl(2)	49(1)	29(1)	63(1)	10(1)	2(1)	3(1)
C(49)	65(3)	37(2)	41(2)	11(2)	9(2)	20(2)
Br(1)	36(1)	59(1)	45(1)	3(1)	7(1)	15(1)
Br(2)	48(1)	32(1)	38(1)	7(1)	6(1)	9(1)

The anisotropic displacement factor exponent takes the form
 $2 \pi \cdot [h^2 a^{*2} U(11) + \dots + 2 h k a^* b^* U(12)]$

Table 5. Hydrogen Coordinates (A x 10⁴) and equivalent isotropic displacement parameters (A² x 10³) for ep719

atom	x	y	z	U(eq)
H(1N)	7750(50)	3580(40)	2500(30)	48
H(2N)	7240(50)	5960(20)	3150(20)	50
H(3N)	8580(50)	6970(30)	2690(20)	42
H(2)	5975	2277	3459	39
H(3)	4313	2910	4137	41
H(4)	4039	4645	4314	45
H(5)	5562	5782	3913	42
H(8)	9370	4938	4328	37
H(9)	11996	5439	4844	47
H(10)	13415	6596	4408	50
H(11)	12227	7206	3427	42
H(14)	10120	1017	1978	49
H(15)	12311	1347	1561	58
H(16)	13587	3016	1781	59
H(17)	12742	4409	2434	55
H(18)	10591	4107	2861	48
H(20)	5989	2084	1659	39
H(21)	4368	710	746	44
H(22)	4581	-994	767	48
H(23)	6390	-1351.9999	1694	50
H(24)	8103	6.0000	2583	48
H(26)	7464	861	3640	59
H(27)	8510	597	4793	70
H(28)	10791	1606	5540	70
H(29)	12086	2847	5138	61
H(30)	11131	3136	3996	49
H(32)	10075	8787	3276	40
H(33)	11414	10466	3838	53
H(34)	13412	11159	3447	57
H(35)	14140	10185	2475	52
H(36)	12807	8504	1888	41
H(38)	9914	8531	1128	38
H(39)	8089	8565	80	42
H(40)	5751	7428	-288	41
H(41)	5276	6205	362	40
H(42)	7121	6111	1386	36
H(44)	9560	5332	994	38
H(45)	11050	4273	453	44
H(46)	13705	4599	906	44
H(47)	14899	5980	1914	40
H(48)	13440	7083	2444	35
H(49A)	8096	2394	815	57
H(49B)	9766	2582	687	57

Table 1. Crystal data for **34**

Compound	ep754
Molecular formula	C ₄₈ H ₃₉ N ₃ P ₂ C ₄ H ₈ O
Molecular weight	791.87
Crystal habit	Pale yellow Block
Crystal dimensions(mm)	0.18x0.12x0.10
Crystal system	monoclinic
Space group	P2 ₁ /c

ANNEXE

a(Å)	16.527(1)
b(Å)	14.376(1)
c(Å)	18.449(1)
$\alpha(^{\circ})$	90.00
$\beta(^{\circ})$	104.736(1)
$\gamma(^{\circ})$	90.00
V(Å ³)	4239.2(5)
Z	4
d(g·cm ⁻³)	1.241
F(000)	1672
μ (cm ⁻¹)	0.145
Absorption corrections	multi-scan ; 0.9743 min, 0.9856 max
Diffractionmeter	KappaCCD
X-ray source	MoK α
λ (Å)	0.71069
Monochromator	graphite
T (K)	150.0(1)
Scan mode	phi and omega scans
Maximum θ	25.03
HKL ranges	-17 19 ; -15 17 ; -21 21
Reflections measured	17571
Unique data	7232
Rint	0.0814
Reflections used	4713
Criterion	I > 2 σ I
Refinement type	Fsqd
Hydrogen atoms	mixed
Parameters refined	526
Reflections / parameter	8
wR2	0.1904
R1	0.0863
Weights a, b	0.0000 ; 17.804
GoF	1.068
difference peak / hole (e Å ⁻³)	0.386(0.077) / -0.422(0.077)

Table 2. Atomic Coordinates (A x 10⁴) and equivalent isotropic displacement parameters (Å² x 10³) for ep754

atom	x	y	z	U(eq)
P(1)	2230(1)	7577(1)	3715(1)	28(1)
P(2)	2208(1)	3257(1)	3323(1)	28(1)
N(1)	2039(3)	6952(3)	2990(2)	31(1)
N(2)	1781(3)	5614(3)	1978(2)	34(1)
N(3)	2094(3)	4040(3)	2720(2)	32(1)
C(1)	1601(3)	7207(3)	2269(3)	25(1)
C(2)	1243(3)	8076(3)	2040(3)	29(1)
C(3)	780(3)	8238(4)	1312(3)	33(1)
C(4)	655(3)	7530(4)	789(3)	34(1)
C(5)	1008(3)	6652(3)	994(3)	29(1)
C(6)	1478(3)	6490(3)	1717(3)	28(1)
C(7)	2142(3)	4927(3)	1639(3)	29(1)
C(8)	2349(3)	5026(4)	956(3)	35(1)
C(9)	2737(4)	4309(4)	675(3)	42(1)
C(10)	2942(4)	3501(4)	1069(3)	43(1)
C(11)	2737(3)	3387(4)	1749(3)	38(1)
C(12)	2324(3)	4084(3)	2045(3)	26(1)
C(13)	3046(3)	8438(4)	3760(3)	32(1)
C(14)	3305(3)	8628(4)	3114(3)	40(1)
C(15)	3899(4)	9299(4)	3115(4)	52(2)
C(16)	4245(4)	9790(4)	3767(4)	54(2)
C(17)	4008(3)	9604(4)	4411(4)	49(2)
C(18)	3413(3)	8928(4)	4417(3)	39(1)
C(19)	1343(3)	8222(4)	3871(3)	32(1)
C(20)	1363(3)	9164(4)	4062(3)	36(1)
C(21)	638(4)	9608(4)	4130(3)	46(2)
C(22)	-102(4)	9119(5)	3996(3)	51(2)
C(23)	-139(4)	8205(5)	3792(3)	53(2)
C(24)	589(3)	7750(4)	3745(3)	43(1)
C(25)	2600(3)	6811(3)	4504(3)	29(1)
C(26)	3007(3)	5986(4)	4411(3)	34(1)
C(27)	3285(3)	5394(4)	5008(3)	40(1)
C(28)	3156(3)	5607(4)	5702(3)	45(2)
C(29)	2749(4)	6415(4)	5789(3)	44(1)
C(30)	2466(3)	7018(4)	5198(3)	35(1)
C(31)	3293(3)	3022(3)	3788(3)	32(1)
C(32)	3875(3)	3681(4)	3695(3)	40(1)
C(33)	4709(4)	3599(5)	4071(4)	54(2)
C(34)	4970(4)	2861(5)	4558(4)	54(2)
C(35)	4397(4)	2201(4)	4657(3)	49(2)
C(36)	3560(3)	2276(4)	4271(3)	41(1)
C(37)	1725(3)	2141(3)	3022(3)	29(1)
C(38)	2149(3)	1435(3)	2750(3)	35(1)
C(39)	1720(4)	651(4)	2429(3)	42(1)
C(40)	880(3)	540(4)	2393(3)	39(1)
C(41)	469(3)	1225(4)	2682(3)	41(1)
C(42)	878(3)	2024(4)	2984(3)	35(1)
C(43)	1735(3)	3686(3)	4041(3)	28(1)
C(44)	1784(3)	3168(4)	4686(3)	39(1)
C(45)	1478(4)	3533(4)	5262(3)	44(1)
C(46)	1109(3)	4396(4)	5184(3)	41(1)
C(47)	1042(3)	4907(4)	4544(3)	40(1)
C(48)	1351(3)	4556(4)	3965(3)	32(1)
O(1)	4972(4)	567(4)	2048(4)	103(2)
C(49)	5786(5)	711(6)	2538(5)	88(3)
C(50)	5758(6)	1596(6)	2938(6)	98(3)
C(51)	4980(10)	2045(8)	2480(8)	162(5)
C(52)	4670(8)	1451(7)	1847(7)	152(5)

ANNEXE

U(eq) is defined as 1/3 the trace of the Uij tensor.

Table 3. Bond lengths (Å) and angles (deg) for ep754

P(1)-N(1)	1.575(4)	P(1)-C(25)	1.804(5)	C(25)-P(1)-C(13)	106.5(2)	N(1)-P(1)-C(19)	115.4(2)
P(1)-C(13)	1.816(5)	P(1)-C(19)	1.818(5)	C(25)-P(1)-C(19)	107.8(2)	C(13)-P(1)-C(19)	105.4(2)
P(2)-N(3)	1.559(4)	P(2)-C(43)	1.810(5)	N(3)-P(2)-C(43)	106.2(2)	N(3)-P(2)-C(31)	113.5(2)
P(2)-C(31)	1.813(5)	P(2)-C(37)	1.815(5)	C(43)-P(2)-C(31)	106.0(2)	N(3)-P(2)-C(37)	117.2(2)
N(1)-C(1)	1.392(6)	N(2)-C(7)	1.383(6)	C(43)-P(2)-C(37)	106.7(2)	C(31)-P(2)-C(37)	106.5(2)
N(2)-C(6)	1.395(6)	N(2)-H(1N2)	0.86(6)	C(1)-N(1)-P(1)	127.2(3)	C(7)-N(2)-C(6)	130.3(4)
N(3)-C(12)	1.391(6)	C(1)-C(2)	1.401(6)	C(7)-N(2)-H(1N2)	110(4)	C(6)-N(2)-H(1N2)	116(4)
C(1)-C(6)	1.427(6)	C(2)-C(3)	1.386(7)	C(12)-N(3)-P(2)	131.3(3)	N(1)-C(1)-C(2)	126.9(4)
C(2)-H(2)	0.9500	C(3)-C(4)	1.382(7)	N(1)-C(1)-C(6)	115.9(4)	C(2)-C(1)-C(6)	117.1(4)
C(3)-H(3)	0.9500	C(4)-C(5)	1.401(7)	C(3)-C(2)-C(1)	121.9(5)	C(3)-C(2)-H(2)	119.0
C(4)-H(4)	0.9500	C(5)-C(6)	1.382(7)	C(1)-C(2)-H(2)	119.0	C(4)-C(3)-C(2)	120.1(5)
C(5)-H(5)	0.9500	C(7)-C(8)	1.394(6)	C(4)-C(3)-H(3)	120.0	C(2)-C(3)-H(3)	120.0
C(7)-C(12)	1.416(7)	C(8)-C(9)	1.384(7)	C(3)-C(4)-C(5)	119.8(5)	C(3)-C(4)-H(4)	120.1
C(8)-H(8)	0.9500	C(9)-C(10)	1.366(7)	C(5)-C(4)-H(4)	120.1	C(6)-C(5)-C(4)	120.4(5)
C(9)-H(9)	0.9500	C(10)-C(11)	1.391(7)	C(6)-C(5)-H(5)	119.8	C(4)-C(5)-H(5)	119.8
C(10)-H(10)	0.9500	C(11)-C(12)	1.400(7)	C(5)-C(6)-N(2)	123.3(4)	C(5)-C(6)-C(1)	120.7(5)
C(11)-H(11)	0.9500	C(13)-C(14)	1.393(7)	N(2)-C(6)-C(1)	115.6(4)	N(2)-C(7)-C(8)	124.6(5)
C(13)-C(18)	1.401(7)	C(14)-C(15)	1.376(8)	N(2)-C(7)-C(12)	115.4(4)	C(8)-C(7)-C(12)	119.9(4)
C(14)-H(14)	0.9500	C(15)-C(16)	1.39(1)	C(9)-C(8)-C(7)	120.4(5)	C(9)-C(8)-H(8)	119.8
C(15)-H(15)	0.9500	C(16)-C(17)	1.368(8)	C(7)-C(8)-H(8)	119.8	C(10)-C(9)-C(8)	120.6(5)
C(16)-H(16)	0.9500	C(17)-C(18)	1.384(8)	C(10)-C(9)-H(9)	119.7	C(8)-C(9)-H(9)	119.7
C(17)-H(17)	0.9500	C(18)-H(18)	0.9500	C(9)-C(10)-C(11)	119.8(5)	C(9)-C(10)-H(10)	120.1
C(19)-C(24)	1.385(7)	C(19)-C(20)	1.397(7)	C(11)-C(10)-H(10)	120.1	C(10)-C(11)-C(12)	121.5(5)
C(20)-C(21)	1.391(7)	C(20)-H(20)	0.9500	C(10)-C(11)-H(11)	119.3	C(12)-C(11)-H(11)	119.3
C(21)-C(22)	1.38(1)	C(21)-H(21)	0.9500	N(3)-C(12)-C(11)	125.9(4)	N(3)-C(12)-C(7)	116.3(4)
C(22)-C(23)	1.36(1)	C(22)-H(22)	0.9500	C(11)-C(12)-C(7)	117.7(4)	C(14)-C(13)-C(18)	118.8(5)
C(23)-C(24)	1.392(8)	C(23)-H(23)	0.9500	C(14)-C(13)-P(1)	118.7(4)	C(18)-C(13)-P(1)	122.4(4)
C(24)-H(24)	0.9500	C(25)-C(30)	1.386(7)	C(15)-C(14)-C(13)	120.7(5)	C(15)-C(14)-H(14)	119.6
C(25)-C(26)	1.396(7)	C(26)-C(27)	1.375(7)	C(13)-C(14)-H(14)	119.6	C(14)-C(15)-C(16)	119.6(6)
C(26)-H(26)	0.9500	C(27)-C(28)	1.385(7)	C(14)-C(15)-H(15)	120.2	C(16)-C(15)-H(15)	120.2
C(27)-H(27)	0.9500	C(28)-C(29)	1.373(8)	C(17)-C(16)-C(15)	120.5(6)	C(17)-C(16)-H(16)	119.7
C(28)-H(28)	0.9500	C(29)-C(30)	1.378(7)	C(15)-C(16)-H(16)	119.7	C(16)-C(17)-C(18)	120.3(6)
C(29)-H(29)	0.9500	C(30)-H(30)	0.9500	C(16)-C(17)-H(17)	119.8	C(18)-C(17)-H(17)	119.8
C(31)-C(36)	1.392(7)	C(31)-C(32)	1.392(7)	C(17)-C(18)-C(13)	119.9(5)	C(17)-C(18)-H(18)	120.1
C(32)-C(33)	1.381(8)	C(32)-H(32)	0.9500	C(13)-C(18)-H(18)	120.1	C(24)-C(19)-C(20)	118.7(5)
C(33)-C(34)	1.39(1)	C(33)-H(33)	0.9500	C(24)-C(19)-P(1)	116.8(4)	C(20)-C(19)-P(1)	124.4(4)
C(34)-C(35)	1.384(8)	C(34)-H(34)	0.9500	C(21)-C(20)-C(19)	120.1(5)	C(21)-C(20)-H(20)	119.9
C(35)-C(36)	1.390(7)	C(35)-H(35)	0.9500	C(19)-C(20)-H(20)	120.0	C(22)-C(21)-C(20)	119.7(6)
C(36)-H(36)	0.9500	C(37)-C(42)	1.395(7)	C(22)-C(21)-H(21)	120.1	C(20)-C(21)-H(21)	120.1
C(37)-C(38)	1.396(7)	C(38)-C(39)	1.382(7)	C(23)-C(22)-C(21)	121.1(6)	C(23)-C(22)-H(22)	119.5
C(38)-H(38)	0.9500	C(39)-C(40)	1.381(7)	C(21)-C(22)-H(22)	119.5	C(22)-C(23)-C(24)	119.5(6)
C(39)-H(39)	0.9500	C(40)-C(41)	1.378(7)	C(22)-C(23)-H(23)	120.3	C(24)-C(23)-H(23)	120.3
C(40)-H(40)	0.9500	C(41)-C(42)	1.377(7)	C(19)-C(24)-C(23)	120.9(6)	C(19)-C(24)-H(24)	119.5
C(41)-H(41)	0.9500	C(42)-H(42)	0.9500	C(23)-C(24)-H(24)	119.5	C(30)-C(25)-C(26)	119.4(5)
C(43)-C(44)	1.389(7)	C(43)-C(48)	1.392(7)	C(30)-C(25)-P(1)	120.9(4)	C(26)-C(25)-P(1)	119.7(4)
C(44)-C(45)	1.391(7)	C(44)-H(44)	0.9500	C(27)-C(26)-C(25)	120.0(5)	C(27)-C(26)-H(26)	120.0
C(45)-C(46)	1.373(8)	C(45)-H(45)	0.9500	C(25)-C(26)-H(26)	120.0	C(26)-C(27)-C(28)	120.4(5)
C(46)-C(47)	1.371(8)	C(46)-H(46)	0.9500	C(26)-C(27)-H(27)	119.8	C(28)-C(27)-H(27)	119.8
C(47)-C(48)	1.391(7)	C(47)-H(47)	0.9500	C(29)-C(28)-C(27)	119.3(5)	C(29)-C(28)-H(28)	120.3
C(48)-H(48)	0.9500	O(1)-C(52)	1.38(1)	C(27)-C(28)-H(28)	120.3	C(28)-C(29)-C(30)	121.2(5)
O(1)-C(49)	1.43(1)	C(49)-C(50)	1.48(1)	C(28)-C(29)-H(29)	119.4	C(30)-C(29)-H(29)	119.4
C(49)-H(49A)	0.9900	C(49)-H(49B)	0.9900	C(29)-C(30)-C(25)	119.6(5)	C(29)-C(30)-H(30)	120.2
C(50)-C(51)	1.49(1)	C(50)-H(50A)	0.9900	C(25)-C(30)-H(30)	120.2	C(36)-C(31)-C(32)	119.2(5)
C(50)-H(50B)	0.9900	C(51)-C(52)	1.43(1)	C(36)-C(31)-P(2)	124.1(4)	C(32)-C(31)-P(2)	116.5(4)
C(51)-H(51A)	0.9900	C(51)-H(51B)	0.9900	C(33)-C(32)-C(31)	120.8(5)	C(33)-C(32)-H(32)	119.6
C(52)-H(52A)	0.9900	C(52)-H(52B)	0.9900	C(31)-C(32)-H(32)	119.6	C(32)-C(33)-C(34)	119.8(6)
				C(32)-C(33)-H(33)	120.1	C(34)-C(33)-H(33)	120.1
				C(35)-C(34)-C(33)	120.0(6)	C(35)-C(34)-H(34)	120.0
				C(33)-C(34)-H(34)	120.0	C(34)-C(35)-C(36)	120.3(6)
				C(34)-C(35)-H(35)	119.8	C(36)-C(35)-H(35)	119.8
				C(35)-C(36)-C(31)	119.9(5)	C(35)-C(36)-H(36)	120.0
				C(31)-C(36)-H(36)	120.0	C(42)-C(37)-C(38)	118.9(5)
				C(42)-C(37)-P(2)	118.7(4)	C(38)-C(37)-P(2)	122.0(4)
				C(39)-C(38)-C(37)	119.8(5)	C(39)-C(38)-H(38)	120.1
N(1)-P(1)-C(25)	106.9(2)	N(1)-P(1)-C(13)	114.4(2)				

ANNEXE

C(37)-C(38)-H(38)	120.1	C(40)-C(39)-C(38)	121.0(5)
C(40)-C(39)-H(39)	119.5	C(38)-C(39)-H(39)	119.5
C(41)-C(40)-C(39)	119.1(5)	C(41)-C(40)-H(40)	120.4
C(39)-C(40)-H(40)	120.4	C(42)-C(41)-C(40)	120.8(5)
C(42)-C(41)-H(41)	119.6	C(40)-C(41)-H(41)	119.6
C(41)-C(42)-C(37)	120.3(5)	C(41)-C(42)-H(42)	119.9
C(37)-C(42)-H(42)	119.9	C(44)-C(43)-C(48)	119.6(5)
C(44)-C(43)-P(2)	120.1(4)	C(48)-C(43)-P(2)	120.2(4)
C(43)-C(44)-C(45)	119.9(5)	C(43)-C(44)-H(44)	120.0
C(45)-C(44)-H(44)	120.0	C(46)-C(45)-C(44)	119.9(5)
C(46)-C(45)-H(45)	120.0	C(44)-C(45)-H(45)	120.0
C(47)-C(46)-C(45)	120.7(5)	C(47)-C(46)-H(46)	119.6
C(45)-C(46)-H(46)	119.6	C(46)-C(47)-C(48)	120.1(5)
C(46)-C(47)-H(47)	119.9	C(48)-C(47)-H(47)	119.9
C(47)-C(48)-C(43)	119.7(5)	C(47)-C(48)-H(48)	120.2
C(43)-C(48)-H(48)	120.2	C(52)-O(1)-C(49)	104.8(8)
O(1)-C(49)-C(50)	107.2(7)	O(1)-C(49)-H(49A)	110.3
C(50)-C(49)-H(49A)	110.3	O(1)-C(49)-H(49B)	110.3
C(50)-C(49)-H(49B)	110.3	H(49A)-C(49)-H(49B)	108.5
C(49)-C(50)-C(51)	102.7(8)	C(49)-C(50)-H(50A)	111.2
C(51)-C(50)-H(50A)	111.2	C(49)-C(50)-H(50B)	111.2
C(51)-C(50)-H(50B)	111.2	H(50A)-C(50)-H(50B)	109.1
C(52)-C(51)-C(50)	107(1)	C(52)-C(51)-H(51A)	110.4
C(50)-C(51)-H(51A)	110.4	C(52)-C(51)-H(51B)	110.4
C(50)-C(51)-H(51B)	110.4	H(51A)-C(51)-H(51B)	108.6
O(1)-C(52)-C(51)	107(1)	O(1)-C(52)-H(52A)	110.2
C(51)-C(52)-H(52A)	110.2	O(1)-C(52)-H(52B)	110.2
C(51)-C(52)-H(52B)	110.2	H(52A)-C(52)-H(52B)	108.5

Table 4. Anisotropic displacement parameters ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) for ep754

atom	U11	U22	U33	U23	U13	U12
P(1)	31(1)	26(1)	28(1)	-3(1)	7(1)	-1(1)
P(2)	33(1)	23(1)	29(1)	2(1)	11(1)	3(1)
N(1)	40(2)	21(2)	28(2)	-5(2)	3(2)	2(2)
N(2)	50(3)	25(2)	26(2)	-1(2)	10(2)	8(2)
N(3)	43(3)	28(2)	29(2)	4(2)	15(2)	7(2)
C(1)	28(3)	21(3)	27(3)	-4(2)	5(2)	-3(2)
C(2)	38(3)	20(3)	30(3)	-2(2)	10(2)	0(2)
C(3)	38(3)	24(3)	38(3)	7(2)	15(2)	8(2)
C(4)	36(3)	39(3)	28(3)	6(2)	10(2)	2(3)
C(5)	38(3)	27(3)	23(2)	-6(2)	6(2)	-7(2)
C(6)	33(3)	22(3)	30(3)	-2(2)	12(2)	-1(2)
C(7)	35(3)	23(3)	27(3)	-6(2)	8(2)	-3(2)
C(8)	54(3)	21(3)	33(3)	0(2)	19(3)	2(2)
C(9)	64(4)	36(3)	32(3)	4(3)	24(3)	6(3)
C(10)	65(4)	29(3)	42(3)	-2(3)	26(3)	14(3)
C(11)	53(3)	23(3)	41(3)	2(2)	18(3)	4(3)
C(12)	31(3)	19(3)	27(3)	-1(2)	4(2)	-2(2)
C(13)	28(3)	31(3)	38(3)	-4(2)	9(2)	0(2)
C(14)	40(3)	43(3)	35(3)	1(3)	7(3)	-9(3)
C(15)	48(4)	57(4)	54(4)	14(3)	17(3)	-10(3)
C(16)	41(4)	49(4)	72(4)	9(3)	11(3)	-16(3)
C(17)	36(3)	41(4)	63(4)	-11(3)	0(3)	-8(3)
C(18)	38(3)	35(3)	43(3)	-4(3)	7(3)	-3(3)
C(19)	27(3)	41(3)	26(3)	-7(2)	5(2)	2(2)
C(20)	41(3)	39(3)	31(3)	-3(2)	12(2)	9(3)
C(21)	56(4)	49(4)	35(3)	6(3)	14(3)	19(3)
C(22)	42(4)	73(5)	39(3)	4(3)	10(3)	28(3)
C(23)	35(3)	78(5)	47(4)	12(4)	9(3)	4(3)
C(24)	41(3)	54(4)	32(3)	0(3)	6(3)	-6(3)
C(25)	24(3)	30(3)	32(3)	-1(2)	6(2)	-6(2)

C(26)	34(3)	30(3)	35(3)	0(2)	3(2)	0(2)
C(27)	39(3)	35(3)	44(3)	4(3)	5(3)	2(3)
C(28)	44(3)	48(4)	38(3)	10(3)	3(3)	-7(3)
C(29)	49(3)	55(4)	30(3)	2(3)	12(3)	-1(3)
C(30)	34(3)	41(3)	31(3)	0(2)	8(2)	4(2)
C(31)	34(3)	27(3)	34(3)	-3(2)	9(2)	4(2)
C(32)	39(3)	30(3)	50(3)	-1(3)	10(3)	-4(3)
C(33)	39(3)	49(4)	74(4)	-3(3)	11(3)	-8(3)
C(34)	33(3)	53(4)	68(4)	-6(3)	-4(3)	1(3)
C(35)	42(3)	45(4)	53(4)	7(3)	-1(3)	8(3)
C(36)	40(3)	39(3)	47(3)	4(3)	13(3)	2(3)
C(37)	32(3)	27(3)	30(3)	9(2)	9(2)	7(2)
C(38)	38(3)	22(3)	47(3)	1(2)	15(3)	5(2)
C(39)	51(4)	24(3)	55(4)	-2(3)	24(3)	6(3)
C(40)	48(3)	23(3)	42(3)	-7(2)	5(3)	-2(3)
C(41)	35(3)	31(3)	54(4)	1(3)	9(3)	1(2)
C(42)	37(3)	29(3)	39(3)	-4(2)	11(2)	2(2)
C(43)	28(3)	29(3)	29(3)	-2(2)	9(2)	-6(2)
C(44)	44(3)	43(3)	34(3)	5(3)	16(3)	1(3)
C(45)	54(4)	46(4)	37(3)	5(3)	20(3)	-3(3)
C(46)	40(3)	51(4)	35(3)	-12(3)	19(3)	-7(3)
C(47)	34(3)	37(3)	49(3)	-12(3)	12(3)	2(3)
C(48)	30(3)	30(3)	38(3)	-4(2)	12(2)	-2(2)
O(1)	112(5)	66(4)	116(5)	-6(4)	4(4)	0(4)
C(49)	65(5)	98(7)	95(6)	-30(5)	8(5)	3(5)
C(50)	111(7)	70(6)	122(8)	-33(6)	47(6)	-32(6)
C(51)	160(10)	80(8)	220(10)	-40(10)	0(10)	44(8)
C(52)	190(10)	66(7)	150(10)	2(7)	-40(10)	38(8)

The anisotropic displacement factor exponent takes the form
 $2 \pi^2 [h^2 a^{*2} U(11) + \dots + 2 h k a^* b^* U(12)]$

Table 5. Hydrogen Coordinates ($\text{\AA} \times 10^4$) and equivalent isotropic displacement parameters ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) for ep754

atom	x	y	z	U(eq)
H(1N2)	1950(40)	5560(40)	2460(30)	51
H(2)	1319	8569	2394	35
H(3)	549	8837	1172	39
H(4)	330	7637	291	40
H(5)	924	6166	634	35
H(8)	2223	5590	682	42
H(9)	2861	4378	201	50
H(10)	3224	3019	879	51
H(11)	2881	2823	2020	45
H(14)	3069	8290	2667	47
H(15)	4071	9425	2671	63
H(16)	4650	10259	3766	65
H(17)	4253	9941	4855	59
H(18)	3255	8797	4867	47
H(20)	1873	9501	4146	44
H(21)	653	10246	4268	55
H(22)	-595	9424	4046	62
H(23)	-657	7882	3683	64
H(24)	569	7106	3625	51
H(26)	3093	5833	3935	41
H(27)	3565	4836	4944	48
H(28)	3348	5197	6115	53
H(29)	2660	6562	6265	53
H(30)	2181	7572	5266	42
H(32)	3697	4193	3368	48
H(33)	5103	4047	3996	65

ANNEXE

H(34)	5541	2808	4825	65
H(35)	4577	1694	4990	59
H(36)	3170	1817	4336	50
H(38)	2730	1494	2785	41
H(39)	2006	182	2231	50
H(40)	590	-1	2171	47
H(41)	-104	1144	2672	49
H(42)	581	2497	3168	42
H(44)	2027	2565	4734	47
H(45)	1524	3186	5709	53
H(46)	898	4641	5578	49
H(47)	784	5502	4496	48
H(48)	1300	4907	3520	39
H(49A)	6212	744	2246	106
H(49B)	5933	190	2900	106
H(50A)	6258	1982	2949	117
H(50B)	5720	1483	3458	117
H(51A)	4563	2110	2776	195
H(51B)	5109	2670	2313	195
H(52A)	4051	1448	1709	182
H(52B)	4863	1673	1411	182

Table 1. Crystal data for **36**

Compound	ep788
Molecular formula	C ₅₆ H ₄₉ BrLi ₂ N ₃ O ₂ P ₂ , 1.5(C ₄ H ₈ O)
Molecular weight	1059.87
Crystal habit	Orange Plate
Crystal dimensions(mm)	0.32x0.20x0.04
Crystal system	monoclinic
Space group	C2/c
a(Å)	46.474(1)
b(Å)	12.014(1)
c(Å)	19.712(1)
α(°)	90.00
β(°)	105.128(1)
γ(°)	90.00
V(Å ³)	10624.6(11)
Z	8
d(g-cm ⁻³)	1.325
F(000)	4424
μ(cm ⁻¹)	0.885
Absorption corrections	multi-scan ; 0.7650 min, 0.9655 max
Diffractometer	KappaCCD

X-ray source	MoKα
λ(Å)	0.71069
Monochromator	graphite
T (K)	150.0(1)
Scan mode	phi and omega scans
Maximum θ	27.47
HKL ranges	-60 57 ; -14 15 ; -25 19
Reflections measured	39410
Unique data	12066
Rint	0.0390
Reflections used	7865
Criterion	I > 2σI
Refinement type	Fsqd
Hydrogen atoms	constr
Parameters refined	595
Reflections / parameter	13
wR2	0.1457
R1	0.0469
Weights a, b	0.0788 ; 0.0000
GoF	1.045
difference peak / hole (e Å ⁻³)	0.649(0.063) / -0.426(0.063)

Table 2. Atomic Coordinates (A x 10⁴) and equivalent isotropic displacement parameters (Å² x 10³) for ep788

atom	x	y	z	U(eq)
Br(1)	1725(1)	1816(1)	3197(1)	43(1)
P(1)	947(1)	149(1)	1534(1)	31(1)
P(2)	1906(1)	5397(1)	3303(1)	27(1)
O(1)	1523(1)	2306(2)	1171(1)	43(1)
O(2)	1160(1)	3480(2)	3824(1)	45(1)
N(1)	986(1)	1409(2)	1772(1)	30(1)
N(2)	1123(1)	3615(2)	2138(1)	28(1)
N(3)	1588(1)	4926(2)	2902(1)	29(1)
C(1)	752(1)	2117(2)	1852(1)	29(1)
C(2)	461(1)	1760(2)	1799(1)	34(1)
C(3)	234(1)	2492(3)	1839(1)	39(1)
C(4)	298(1)	3610(3)	1940(1)	39(1)
C(5)	588(1)	3986(2)	2013(1)	35(1)
C(6)	823(1)	3258(2)	1992(1)	28(1)
C(7)	1181(1)	4626(2)	1857(1)	28(1)
C(8)	1010(1)	5033(2)	1201(1)	35(1)
C(9)	1092(1)	5972(2)	889(1)	36(1)
C(10)	1345(1)	6544(2)	1209(1)	35(1)

ANNEXE

C(11)	1513(1)	6194(2)	1870(1)	32(1)
C(12)	1434(1)	5268(2)	2210(1)	28(1)
C(13)	647(1)	-92(3)	749(1)	38(1)
C(14)	575(1)	793(3)	285(1)	45(1)
C(15)	363(1)	656(4)	-355(2)	56(1)
C(16)	227(1)	-356(4)	-532(2)	64(1)
C(17)	292(1)	-1228(4)	-74(2)	62(1)
C(18)	502(1)	-1113(3)	574(2)	50(1)
C(19)	900(1)	-800(2)	2220(1)	37(1)
C(20)	923(1)	-1961(3)	2174(2)	47(1)
C(21)	890(1)	-2627(3)	2714(2)	59(1)
C(22)	837(1)	-2164(4)	3308(2)	70(1)
C(23)	822(1)	-1031(4)	3372(2)	62(1)
C(24)	853(1)	-339(3)	2828(1)	45(1)
C(25)	1282(1)	-299(2)	1306(1)	33(1)
C(26)	1537(1)	-514(3)	1833(2)	45(1)
C(27)	1797(1)	-844(3)	1659(2)	54(1)
C(28)	1803(1)	-939(3)	968(2)	56(1)
C(29)	1548(1)	-709(3)	435(2)	49(1)
C(30)	1290(1)	-399(2)	602(2)	41(1)
C(31)	2181(1)	5321(2)	2801(1)	31(1)
C(32)	2346(1)	6226(3)	2683(1)	44(1)
C(33)	2552(1)	6108(3)	2285(2)	47(1)
C(34)	2586(1)	5115(3)	1987(1)	41(1)
C(35)	2413(1)	4216(3)	2081(2)	49(1)
C(36)	2214(1)	4318(3)	2491(2)	43(1)
C(37)	1919(1)	6821(2)	3626(1)	29(1)
C(38)	2183(1)	7289(2)	4049(1)	34(1)
C(39)	2184(1)	8362(2)	4299(1)	40(1)
C(40)	1926(1)	8987(3)	4139(1)	44(1)
C(41)	1664(1)	8539(3)	3733(2)	46(1)
C(42)	1660(1)	7453(2)	3480(1)	39(1)
C(43)	2048(1)	4615(2)	4102(1)	31(1)
C(44)	2350(1)	4397(2)	4354(1)	39(1)
C(45)	2458(1)	3881(3)	5001(2)	48(1)
C(46)	2261(1)	3584(3)	5394(2)	53(1)
C(47)	1961(1)	3797(3)	5148(1)	48(1)
C(48)	1852(1)	4316(2)	4504(1)	38(1)
C(49)	1323(1)	2680(3)	525(1)	48(1)
C(50)	1494(1)	3550(3)	231(2)	55(1)
C(51)	1813(1)	3311(3)	592(2)	65(1)
C(52)	1813(1)	2323(3)	1060(2)	54(1)
C(53)	1052(1)	2462(3)	4030(2)	67(1)
C(54)	711(1)	2557(5)	3748(2)	80(1)
C(55)	653(1)	3701(5)	3859(2)	83(2)
C(56)	930(1)	4297(3)	3805(2)	61(1)
Li(1)	1371(1)	2247(4)	1999(2)	33(1)
Li(2)	1396(1)	3510(4)	3123(2)	32(1)

U(eq) is defined as 1/3 the trace of the Uij tensor.

Table 3. Bond lengths (Å) and angles (deg) for ep788

Br(1)-Li(2)	2.525(5)	Br(1)-Li(1)	2.553(4)
P(1)-N(1)	1.581(2)	P(1)-C(25)	1.811(3)
P(1)-C(13)	1.816(3)	P(1)-C(19)	1.825(3)
P(2)-N(3)	1.587(2)	P(2)-C(43)	1.804(3)
P(2)-C(31)	1.815(2)	P(2)-C(37)	1.821(3)
O(1)-C(52)	1.423(4)	O(1)-C(49)	1.438(3)
O(1)-Li(1)	1.942(4)	O(2)-C(53)	1.420(4)
O(2)-C(56)	1.444(4)	O(2)-Li(2)	1.977(5)
N(1)-C(1)	1.422(3)	N(1)-Li(1)	1.999(5)
N(2)-C(7)	1.391(3)	N(2)-C(6)	1.412(3)
N(2)-Li(2)	2.028(4)	N(2)-Li(1)	2.066(5)

N(3)-C(12)	1.425(3)	N(3)-Li(2)	2.019(5)
C(1)-C(2)	1.393(4)	C(1)-C(6)	1.421(4)
C(2)-C(3)	1.393(4)	C(2)-H(2)	0.9500
C(3)-C(4)	1.379(4)	C(3)-H(3)	0.9500
C(4)-C(5)	1.393(4)	C(4)-H(4)	0.9500
C(5)-C(6)	1.409(4)	C(5)-H(5)	0.9500
C(7)-C(8)	1.417(3)	C(7)-C(12)	1.425(4)
C(7)-Li(2)	2.779(5)	C(8)-C(9)	1.386(4)
C(8)-H(8)	0.9500	C(9)-C(10)	1.366(4)
C(9)-H(9)	0.9500	C(10)-C(11)	1.397(4)
C(10)-H(10)	0.9500	C(11)-C(12)	1.397(4)
C(11)-H(11)	0.9500	C(13)-C(14)	1.386(4)
C(13)-C(18)	1.398(4)	C(14)-C(15)	1.393(4)
C(14)-H(14)	0.9500	C(15)-C(16)	1.372(5)
C(15)-H(15)	0.9500	C(16)-C(17)	1.365(6)
C(16)-H(16)	0.9500	C(17)-C(18)	1.398(5)
C(17)-H(17)	0.9500	C(18)-H(18)	0.9500
C(19)-C(24)	1.389(4)	C(19)-C(20)	1.403(4)
C(20)-C(21)	1.372(5)	C(20)-H(20)	0.9500
C(21)-C(22)	1.375(5)	C(21)-H(21)	0.9500
C(22)-C(23)	1.371(6)	C(22)-H(22)	0.9500
C(23)-C(24)	1.392(4)	C(23)-H(23)	0.9500
C(24)-H(24)	0.9500	C(25)-C(26)	1.381(4)
C(25)-C(30)	1.404(4)	C(26)-C(27)	1.396(4)
C(26)-H(26)	0.9500	C(27)-C(28)	1.375(5)
C(27)-H(27)	0.9500	C(28)-C(29)	1.391(5)
C(28)-H(28)	0.9500	C(29)-C(30)	1.377(4)
C(29)-H(29)	0.9500	C(30)-H(30)	0.9500
C(31)-C(36)	1.377(4)	C(31)-C(32)	1.383(4)
C(32)-C(33)	1.392(4)	C(32)-H(32)	0.9500
C(33)-C(34)	1.357(4)	C(33)-H(33)	0.9500
C(34)-C(35)	1.386(4)	C(34)-H(34)	0.9500
C(35)-C(36)	1.385(4)	C(35)-H(35)	0.9500
C(36)-H(36)	0.9500	C(37)-C(42)	1.386(4)
C(37)-C(38)	1.409(4)	C(38)-C(39)	1.380(4)
C(38)-H(38)	0.9500	C(39)-C(40)	1.382(4)
C(39)-H(39)	0.9500	C(40)-C(41)	1.378(4)
C(40)-H(40)	0.9500	C(41)-C(42)	1.394(4)
C(41)-H(41)	0.9500	C(42)-H(42)	0.9500
C(43)-C(44)	1.387(4)	C(43)-C(48)	1.400(4)
C(44)-C(45)	1.388(4)	C(44)-H(44)	0.9500
C(45)-C(46)	1.392(5)	C(45)-H(45)	0.9500
C(46)-C(47)	1.378(5)	C(46)-H(46)	0.9500
C(47)-C(48)	1.385(4)	C(47)-H(47)	0.9500
C(48)-H(48)	0.9500	C(49)-C(50)	1.515(4)
C(49)-H(49A)	0.9900	C(49)-H(49B)	0.9900
C(50)-C(51)	1.496(5)	C(50)-H(50A)	0.9900
C(50)-H(50B)	0.9900	C(51)-C(52)	1.504(5)
C(51)-H(51A)	0.9900	C(51)-H(51B)	0.9900
C(52)-H(52)	0.9500	C(53)-C(54)	1.542(5)
C(53)-H(53)	0.9500	C(54)-C(55)	1.427(7)
C(54)-H(54)	0.9500	C(55)-C(56)	1.502(6)
C(55)-H(55)	0.9500	C(56)-H(56)	0.9500
Li(1)-Li(2)	2.662(6)		

Li(2)-Br(1)-Li(1)	63.2(1)	N(1)-P(1)-C(25)	108.7(1)
N(1)-P(1)-C(13)	114.1(1)	C(25)-P(1)-C(13)	105.0(1)
N(1)-P(1)-C(19)	113.9(1)	C(25)-P(1)-C(19)	105.9(1)
C(13)-P(1)-C(19)	108.5(1)	N(3)-P(2)-C(43)	109.3(1)
N(3)-P(2)-C(31)	114.1(1)	C(43)-P(2)-C(31)	107.5(1)
N(3)-P(2)-C(37)	116.8(1)	C(43)-P(2)-C(37)	102.3(1)
C(31)-P(2)-C(37)	105.9(1)	C(52)-O(1)-C(49)	106.2(2)
C(52)-O(1)-Li(1)	134.2(2)	C(49)-O(1)-Li(1)	117.7(2)

ANNEXE

C(53)-O(2)-C(56)	106.2(3)	C(53)-O(2)-Li(2)	121.2(2)	C(38)-C(37)-P(2)	121.7(2)	C(39)-C(38)-C(37)	120.4(3)
C(56)-O(2)-Li(2)	120.8(2)	C(1)-N(1)-P(1)	125.0(2)	C(39)-C(38)-H(38)	119.8	C(37)-C(38)-H(38)	119.8
C(1)-N(1)-Li(1)	109.9(2)	P(1)-N(1)-Li(1)	125.1(2)	C(38)-C(39)-C(40)	120.2(3)	C(38)-C(39)-H(39)	119.9
C(7)-N(2)-C(6)	117.9(2)	C(7)-N(2)-Li(2)	107.3(2)	C(40)-C(39)-H(39)	119.9	C(41)-C(40)-C(39)	120.2(3)
C(6)-N(2)-Li(2)	120.9(2)	C(7)-N(2)-Li(1)	118.0(2)	C(41)-C(40)-H(40)	119.9	C(39)-C(40)-H(40)	119.9
C(6)-N(2)-Li(1)	106.6(2)	Li(2)-N(2)-Li(1)	81.1(2)	C(40)-C(41)-C(42)	120.0(3)	C(40)-C(41)-H(41)	120.0
C(12)-N(3)-P(2)	122.9(2)	C(12)-N(3)-Li(2)	108.1(2)	C(42)-C(41)-H(41)	120.0	C(37)-C(42)-C(41)	120.5(3)
P(2)-N(3)-Li(2)	126.7(2)	C(2)-C(1)-C(6)	119.0(2)	C(37)-C(42)-H(42)	119.7	C(41)-C(42)-H(42)	119.7
C(2)-C(1)-N(1)	124.2(2)	C(6)-C(1)-N(1)	116.8(2)	C(44)-C(43)-C(48)	119.7(2)	C(44)-C(43)-P(2)	121.1(2)
C(1)-C(2)-C(3)	122.3(3)	C(1)-C(2)-H(2)	118.8	C(48)-C(43)-P(2)	119.0(2)	C(43)-C(44)-C(45)	120.2(3)
C(3)-C(2)-H(2)	118.8	C(4)-C(3)-C(2)	119.0(3)	C(43)-C(44)-H(44)	119.9	C(45)-C(44)-H(44)	119.9
C(4)-C(3)-H(3)	120.5	C(2)-C(3)-H(3)	120.5	C(44)-C(45)-C(46)	119.5(3)	C(44)-C(45)-H(45)	120.2
C(3)-C(4)-C(5)	119.8(3)	C(3)-C(4)-H(4)	120.1	C(46)-C(45)-H(45)	120.2	C(47)-C(46)-C(45)	120.6(3)
C(5)-C(4)-H(4)	120.1	C(4)-C(5)-C(6)	122.3(3)	C(47)-C(46)-H(46)	119.7	C(45)-C(46)-H(46)	119.7
C(4)-C(5)-H(5)	118.9	C(6)-C(5)-H(5)	118.9	C(46)-C(47)-C(48)	120.0(3)	C(46)-C(47)-H(47)	120.0
C(5)-C(6)-N(2)	122.5(2)	C(5)-C(6)-C(1)	117.3(2)	C(48)-C(47)-H(47)	120.0	C(47)-C(48)-C(43)	119.9(3)
N(2)-C(6)-C(1)	120.1(2)	N(2)-C(7)-C(8)	122.9(2)	C(47)-C(48)-H(48)	120.0	C(43)-C(48)-H(48)	120.0
N(2)-C(7)-C(12)	119.9(2)	C(8)-C(7)-C(12)	117.1(2)	O(1)-C(49)-C(50)	105.8(2)	O(1)-C(49)-H(49A)	110.6
N(2)-C(7)-Li(2)	44.2(1)	C(8)-C(7)-Li(2)	166.1(2)	C(50)-C(49)-H(49A)	110.6	O(1)-C(49)-H(49B)	110.6
C(12)-C(7)-Li(2)	76.4(2)	C(9)-C(8)-C(7)	122.1(2)	C(50)-C(49)-H(49B)	110.6	H(49A)-C(49)-H(49B)	108.7
C(9)-C(8)-H(8)	119.0	C(7)-C(8)-H(8)	119.0	C(51)-C(50)-C(49)	103.9(3)	C(51)-C(50)-H(50A)	111.0
C(10)-C(9)-C(8)	120.6(2)	C(10)-C(9)-H(9)	119.7	C(49)-C(50)-H(50A)	111.0	C(51)-C(50)-H(50B)	111.0
C(8)-C(9)-H(9)	119.7	C(9)-C(10)-C(11)	118.9(2)	C(49)-C(50)-H(50B)	111.0	H(50A)-C(50)-H(50B)	109.0
C(9)-C(10)-H(10)	120.6	C(11)-C(10)-H(10)	120.6	C(50)-C(51)-C(52)	106.6(3)	C(50)-C(51)-H(51A)	110.4
C(12)-C(11)-C(10)	122.3(2)	C(12)-C(11)-H(11)	118.8	C(52)-C(51)-H(51A)	110.4	C(50)-C(51)-H(51B)	110.4
C(10)-C(11)-H(11)	118.8	C(11)-C(12)-N(3)	124.0(2)	C(52)-C(51)-H(51B)	110.4	H(51A)-C(51)-H(51B)	108.6
C(11)-C(12)-C(7)	118.9(2)	N(3)-C(12)-C(7)	117.1(2)	O(1)-C(52)-C(51)	104.8(3)	O(1)-C(52)-H(52)	127.6
C(14)-C(13)-C(18)	119.4(3)	C(14)-C(13)-P(1)	116.1(2)	C(51)-C(52)-H(52)	127.6	O(2)-C(53)-C(54)	103.9(3)
C(18)-C(13)-P(1)	124.3(2)	C(13)-C(14)-C(15)	120.0(3)	O(2)-C(53)-H(53)	128.1	C(54)-C(53)-H(53)	128.1
C(13)-C(14)-H(14)	120.0	C(15)-C(14)-H(14)	120.0	C(55)-C(54)-C(53)	103.5(3)	C(55)-C(54)-H(54)	128.3
C(16)-C(15)-C(14)	120.3(4)	C(16)-C(15)-H(15)	119.9	C(53)-C(54)-H(54)	128.3	C(54)-C(55)-C(56)	104.4(3)
C(14)-C(15)-H(15)	119.9	C(17)-C(16)-C(15)	120.3(3)	C(54)-C(55)-H(55)	127.8	C(56)-C(55)-H(55)	127.8
C(17)-C(16)-H(16)	119.9	C(15)-C(16)-H(16)	119.9	O(2)-C(56)-C(55)	108.4(4)	O(2)-C(56)-H(56)	125.8
C(16)-C(17)-C(18)	120.7(4)	C(16)-C(17)-H(17)	119.7	C(55)-C(56)-H(56)	125.8	O(1)-Li(1)-N(1)	109.3(2)
C(18)-C(17)-H(17)	119.7	C(17)-C(18)-C(13)	119.3(4)	O(1)-Li(1)-N(2)	114.8(2)	N(1)-Li(1)-N(2)	86.1(2)
C(17)-C(18)-H(18)	120.4	C(13)-C(18)-H(18)	120.4	O(1)-Li(1)-Br(1)	119.8(2)	N(1)-Li(1)-Br(1)	115.3(2)
C(24)-C(19)-C(20)	118.9(3)	C(24)-C(19)-P(1)	117.8(2)	N(2)-Li(1)-Br(1)	106.6(2)	O(1)-Li(1)-Li(2)	137.0(2)
C(20)-C(19)-P(1)	123.3(2)	C(21)-C(20)-C(19)	120.3(3)	N(1)-Li(1)-Li(2)	108.4(2)	N(2)-Li(1)-Li(2)	48.8(1)
C(21)-C(20)-H(20)	119.8	C(19)-C(20)-H(20)	119.8	Br(1)-Li(1)-Li(2)	57.9(1)	O(2)-Li(2)-N(3)	121.5(2)
C(20)-C(21)-C(22)	120.4(3)	C(20)-C(21)-H(21)	119.8	O(2)-Li(2)-N(2)	110.3(2)	N(3)-Li(2)-N(2)	86.7(2)
C(22)-C(21)-H(21)	119.8	C(23)-C(22)-C(21)	120.3(3)	O(2)-Li(2)-Br(1)	112.5(2)	N(3)-Li(2)-Br(1)	113.4(2)
C(23)-C(22)-H(22)	119.9	C(21)-C(22)-H(22)	119.9	N(2)-Li(2)-Br(1)	108.9(2)	O(2)-Li(2)-Li(1)	131.2(2)
C(22)-C(23)-C(24)	120.3(3)	C(22)-C(23)-H(23)	119.8	N(3)-Li(2)-Li(1)	103.1(2)	N(2)-Li(2)-Li(1)	50.1(1)
C(24)-C(23)-H(23)	119.8	C(19)-C(24)-C(23)	119.8(3)	Br(1)-Li(2)-Li(1)	58.9(1)	O(2)-Li(2)-C(7)	120.1(2)
C(19)-C(24)-H(24)	120.1	C(23)-C(24)-H(24)	120.1	N(3)-Li(2)-C(7)	58.3(1)	N(2)-Li(2)-C(7)	28.5(1)
C(26)-C(25)-C(30)	119.3(3)	C(26)-C(25)-P(1)	119.5(2)	Br(1)-Li(2)-C(7)	120.7(2)	Li(1)-Li(2)-C(7)	66.4(1)
C(30)-C(25)-P(1)	121.2(2)	C(25)-C(26)-C(27)	119.7(3)				
C(25)-C(26)-H(26)	120.1	C(27)-C(26)-H(26)	120.1				
C(28)-C(27)-C(26)	120.7(3)	C(28)-C(27)-H(27)	119.6				
C(26)-C(27)-H(27)	119.6	C(27)-C(28)-C(29)	119.8(3)				
C(27)-C(28)-H(28)	120.1	C(29)-C(28)-H(28)	120.1				
C(30)-C(29)-C(28)	119.8(3)	C(30)-C(29)-H(29)	120.1				
C(28)-C(29)-H(29)	120.1	C(29)-C(30)-C(25)	120.6(3)				
C(29)-C(30)-H(30)	119.7	C(25)-C(30)-H(30)	119.7				
C(36)-C(31)-C(32)	118.9(2)	C(36)-C(31)-P(2)	117.5(2)				
C(32)-C(31)-P(2)	123.5(2)	C(31)-C(32)-C(33)	120.4(3)				
C(31)-C(32)-H(32)	119.8	C(33)-C(32)-H(32)	119.8				
C(34)-C(33)-C(32)	120.5(3)	C(34)-C(33)-H(33)	119.7				
C(32)-C(33)-H(33)	119.7	C(33)-C(34)-C(35)	119.4(3)				
C(33)-C(34)-H(34)	120.3	C(35)-C(34)-H(34)	120.3				
C(36)-C(35)-C(34)	120.4(3)	C(36)-C(35)-H(35)	119.8				
C(34)-C(35)-H(35)	119.8	C(31)-C(36)-C(35)	120.3(3)				
C(31)-C(36)-H(36)	119.9	C(35)-C(36)-H(36)	119.9				
C(42)-C(37)-C(38)	118.6(2)	C(42)-C(37)-P(2)	119.6(2)				

Table 4. Anisotropic displacement parameters ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) for ep788

atom	U11	U22	U33	U23	U13	U12
Br(1)	44(1)	34(1)	46(1)	-2(1)	2(1)	7(1)
P(1)	29(1)	29(1)	36(1)	-6(1)	11(1)	-5(1)
P(2)	30(1)	23(1)	28(1)	-1(1)	7(1)	-2(1)
O(1)	41(1)	50(1)	40(1)	6(1)	18(1)	-3(1)
O(2)	45(1)	49(1)	42(1)	7(1)	14(1)	-7(1)
N(1)	25(1)	31(1)	35(1)	-6(1)	9(1)	-5(1)
N(2)	27(1)	25(1)	30(1)	1(1)	5(1)	-3(1)
N(3)	32(1)	27(1)	27(1)	3(1)	6(1)	-4(1)
C(1)	29(1)	32(2)	26(1)	-3(1)	8(1)	-2(1)
C(2)	30(2)	34(2)	38(1)	-8(1)	11(1)	-8(1)
C(3)	28(2)	47(2)	43(2)	-8(1)	13(1)	-7(1)
C(4)	32(2)	45(2)	41(2)	-4(1)	12(1)	6(1)

ANNEXE

C(5)	36(2)	34(2)	35(1)	-2(1)	9(1)	2(1)
C(6)	31(1)	29(2)	24(1)	0(1)	6(1)	-1(1)
C(7)	31(1)	27(1)	28(1)	-2(1)	9(1)	-1(1)
C(8)	34(2)	36(2)	31(1)	1(1)	2(1)	-4(1)
C(9)	43(2)	35(2)	26(1)	5(1)	3(1)	4(1)
C(10)	46(2)	26(2)	36(1)	5(1)	17(1)	0(1)
C(11)	35(2)	27(2)	32(1)	-1(1)	8(1)	-4(1)
C(12)	30(1)	25(1)	27(1)	-1(1)	6(1)	2(1)
C(13)	30(2)	46(2)	40(1)	-13(1)	15(1)	-5(1)
C(14)	33(2)	62(2)	40(2)	-9(2)	11(1)	-6(2)
C(15)	42(2)	90(3)	38(2)	-7(2)	12(1)	4(2)
C(16)	33(2)	106(4)	54(2)	-39(2)	12(2)	-6(2)
C(17)	39(2)	77(3)	72(2)	-40(2)	21(2)	-16(2)
C(18)	38(2)	55(2)	58(2)	-25(2)	17(1)	-12(2)
C(19)	30(2)	34(2)	50(2)	1(1)	15(1)	-5(1)
C(20)	37(2)	37(2)	67(2)	-2(2)	15(1)	-5(1)
C(21)	45(2)	39(2)	96(3)	17(2)	22(2)	-5(2)
C(22)	58(2)	68(3)	90(3)	40(2)	29(2)	1(2)
C(23)	62(2)	79(3)	54(2)	18(2)	31(2)	9(2)
C(24)	46(2)	45(2)	49(2)	4(1)	19(1)	3(2)
C(25)	32(2)	25(2)	44(2)	-4(1)	14(1)	-3(1)
C(26)	36(2)	37(2)	59(2)	-13(1)	9(1)	-3(1)
C(27)	34(2)	43(2)	80(2)	-13(2)	7(2)	-2(2)
C(28)	43(2)	38(2)	98(3)	-19(2)	38(2)	-10(2)
C(29)	52(2)	40(2)	65(2)	-2(2)	35(2)	-4(2)
C(30)	46(2)	29(2)	55(2)	0(1)	23(1)	-3(1)
C(31)	29(1)	30(2)	31(1)	-1(1)	6(1)	-2(1)
C(32)	57(2)	39(2)	41(2)	-13(1)	22(1)	-15(2)
C(33)	50(2)	52(2)	45(2)	-7(2)	21(1)	-19(2)
C(34)	38(2)	49(2)	36(1)	2(1)	11(1)	2(1)
C(35)	53(2)	36(2)	64(2)	-6(2)	27(2)	7(2)
C(36)	45(2)	28(2)	62(2)	-5(1)	24(1)	-3(1)
C(37)	37(2)	25(1)	26(1)	2(1)	10(1)	-2(1)
C(38)	38(2)	31(2)	32(1)	-1(1)	7(1)	-1(1)
C(39)	50(2)	32(2)	35(1)	-7(1)	7(1)	-8(1)
C(40)	67(2)	27(2)	41(2)	-5(1)	20(1)	-2(2)
C(41)	50(2)	36(2)	52(2)	1(1)	15(1)	11(2)
C(42)	40(2)	33(2)	41(2)	-2(1)	9(1)	1(1)
C(43)	38(2)	21(1)	30(1)	-4(1)	2(1)	-2(1)
C(44)	39(2)	28(2)	43(2)	2(1)	2(1)	-2(1)
C(45)	52(2)	32(2)	47(2)	-3(1)	-9(1)	2(2)
C(46)	83(3)	33(2)	34(2)	-1(1)	-2(2)	-1(2)
C(47)	75(2)	36(2)	36(2)	-1(1)	20(2)	-5(2)
C(48)	48(2)	36(2)	32(1)	-4(1)	13(1)	-4(1)
C(49)	49(2)	52(2)	40(2)	4(1)	8(1)	-2(2)
C(50)	65(2)	55(2)	51(2)	9(2)	26(2)	2(2)
C(51)	61(2)	68(3)	69(2)	23(2)	24(2)	-6(2)
C(52)	44(2)	46(2)	79(2)	15(2)	32(2)	6(2)
C(53)	85(3)	55(3)	63(2)	18(2)	21(2)	-13(2)
C(54)	57(3)	117(4)	74(2)	-5(3)	29(2)	-35(3)
C(55)	44(2)	155(5)	53(2)	-16(3)	18(2)	0(3)
C(56)	54(2)	66(3)	66(2)	-12(2)	18(2)	6(2)
Li(1)	27(2)	33(3)	40(2)	-1(2)	9(2)	-5(2)
Li(2)	37(2)	32(3)	27(2)	2(2)	6(2)	-3(2)

The anisotropic displacement factor exponent takes the form
 $2 \pi^2 [h^2 a^{*2} U(11) + \dots + 2 h k a^* b^* U(12)]$

Table 5. Hydrogen Coordinates (A x 10⁴) and equivalent isotropic displacement parameters (A² x 10³) for ep788

atom	x	y	z	U(eq)
H(2)	417	989	1732	41
H(3)	38	2225	1799	47
H(4)	145	4123	1958	47
H(5)	629	4759	2078	42
H(8)	833	4651	968	42
H(9)	972	6219	447	44
H(10)	1406	7170	986	42
H(11)	1687	6600	2096	38
H(14)	669	1493	403	54
H(15)	312	1266	-670	67
H(16)	88	-451	-976	77
H(17)	193	-1919	-196	74
H(18)	547	-1723	891	60
H(20)	961	-2287	1768	56
H(21)	903	-3413	2676	71
H(22)	810	-2632.0002	3675	84
H(23)	791	-715.0001	3789	74
H(24)	841	446	2873	55
H(26)	1535	-438	2312	53
H(27)	1971	-1005.9999	2022	64
H(28)	1981	-1160	855	67
H(29)	1553	-766	-43	59
H(30)	1115	-251	237	49
H(32)	2318	6931	2874	53
H(33)	2669	6728	2221	57
H(34)	2727	5037	1717	49
H(35)	2432	3525	1861	58
H(36)	2100	3693	2559	52
H(38)	2361	6863	4162	41
H(39)	2364	8672	4582	48
H(40)	1928	9727	4309	52
H(41)	1487	8970	3625	55
H(42)	1479	7145	3204	47
H(44)	2483	4602	4083	46
H(45)	2665	3732	5173	57
H(46)	2335	3231	5837	64
H(47)	1828	3588	5419	58

ANNEXE

H(48)	1645	4469	4336	46
H(49A)	1141	3006	614	57
H(49B)	1265	2052	192	57
H(50A)	1456	3474	-284	66
H(50B)	1437	4310	342	66
H(51A)	1905	3962	873	78
H(51B)	1926	3142	242	78
H(52)	1973	1820	1242	64
H(53)	1164	1863	4283	81
H(54)	572	1990	3547	96
H(55)	479	4014	3946	99
H(56)	951	5080	3765	77

Table 1. Crystal data for **37**

Compound	ep810
Molecular formula	C ₄₈ H ₇₆ Li ₂ N ₆ P ₄
Molecular weight	874.91
Crystal habit	Pale Yellow Block
Crystal dimensions(mm)	0.18x0.14x0.12
Crystal system	monoclinic
Space group	P2 ₁
a(Å)	13.356(1)
b(Å)	14.033(1)
c(Å)	13.341(1)
α(°)	90.00
β(°)	94.339(1)
γ(°)	90.00
V(Å ³)	2493.3(3)
Z	2
d(g-cm ⁻³)	1.165
F(000)	944
μ(cm ⁻¹)	0.189
Absorption corrections	multi-scan ; 0.9667 min, 0.9776 max
Diffractionmeter	KappaCCD
X-ray source	MoKα
λ(Å)	0.71069
Monochromator	graphite
T (K)	293(2)
Scan mode	phi and omega scans

Maximum θ	27.48
HKL ranges	-15 17 ; -18 18 ; -17 14
Reflections measured	15663
Unique data	10306
Rint	0.0290
Reflections used	8649
Criterion	I > 2σ(I)
Refinement type	Fsqd
Hydrogen atoms	constr
Parameters refined	554
Reflections / parameter	15
wR2	0.0795
R1	0.0546
Flack's parameter	0.54(9)
Weights a, b	0.0220 ; 0.5041
GoF	1.114
difference peak / hole (e Å ⁻³)	0.209(0.050) / -0.225(0.050)

Table 2. Atomic Coordinates (A x 10⁴) and equivalent isotropic displacement parameters (A² x 10³) for ep810

atom	x	y	z	U(eq)
P(1)	3802(1)	6825(1)	779(1)	29(1)
P(2)	732(1)	9842(1)	4323(1)	34(1)
P(3)	3906(1)	7654(1)	4780(1)	29(1)
P(4)	1217(1)	9429(1)	-195(1)	33(1)
N(1)	3715(2)	7860(2)	1243(2)	28(1)
N(2)	3186(2)	9406(2)	2421(2)	24(1)
N(3)	1661(2)	9810(2)	3671(2)	28(1)
N(4)	2909(2)	7527(2)	4058(2)	26(1)
N(5)	1490(2)	7599(2)	2442(2)	23(1)
N(6)	1200(2)	8661(2)	682(2)	30(1)
C(1)	4482(3)	8408(3)	1755(3)	28(1)
C(2)	5499(3)	8208(3)	1701(3)	38(1)
C(3)	6252(3)	8760(3)	2213(3)	41(1)
C(4)	5978(3)	9534(3)	2759(4)	44(1)
C(5)	4980(3)	9748(3)	2801(3)	35(1)
C(6)	4194(3)	9226(2)	2309(3)	28(1)
C(7)	2922(3)	10355(2)	2573(3)	27(1)
C(8)	3344(3)	11129(2)	2079(3)	35(1)
C(9)	3036(3)	12061(3)	2195(3)	42(1)
C(10)	2287(3)	12267(3)	2819(3)	39(1)
C(11)	1847(3)	11520(2)	3301(3)	33(1)
C(12)	2123(3)	10573(2)	3193(3)	25(1)
C(13)	4598(3)	6713(3)	-273(3)	36(1)
C(14)	4436(3)	7550(3)	-1010(3)	47(1)
C(15)	4240(3)	5935(3)	1686(3)	40(1)
C(16)	4260(4)	4896(3)	1311(4)	63(1)

ANNEXE

C(17)	2554(3)	6513(3)	296(3)	37(1)
C(18)	2425(4)	5761(4)	-526(4)	58(1)
C(19)	865(4)	10547(3)	5470(4)	52(1)
C(20)	1830(5)	10377(4)	6087(4)	67(2)
C(21)	-453(4)	10315(4)	3758(5)	67(2)
C(22)	-957(5)	9759(4)	2991(5)	81(2)
C(23)	556(3)	8624(3)	4705(3)	42(1)
C(24)	-288(5)	8446(4)	5388(5)	72(2)
C(25)	2524(3)	6660(2)	3670(3)	24(1)
C(26)	2838(3)	5763(3)	4027(3)	34(1)
C(27)	2438(3)	4922(3)	3629(3)	37(1)
C(28)	1679(3)	4967(3)	2857(3)	34(1)
C(29)	1359(3)	5843(2)	2495(3)	28(1)
C(30)	1748(3)	6715(2)	2859(3)	22(1)
C(31)	512(3)	7687(3)	1978(3)	24(1)
C(32)	-327(3)	7310(3)	2382(3)	26(1)
C(33)	-1287(3)	7445(3)	1947(3)	33(1)
C(34)	-1446(3)	7971(3)	1066(3)	37(1)
C(35)	-625(3)	8363(3)	653(3)	35(1)
C(36)	341(3)	8254(3)	1080(3)	27(1)
C(37A)	3974(3)	8909(3)	5063(3)	41(1)
C(38A)	4517(8)	9257(7)	6026(8)	41(1)
C(37B)	3974(3)	8909(3)	5063(3)	41(1)
C(38B)	4938(8)	9254(6)	5616(8)	41(1)
C(39)	5039(3)	7284(3)	4228(3)	38(1)
C(40)	5988(4)	7221(5)	4904(5)	89(2)
C(41)	3923(3)	7060(3)	5997(3)	40(1)
C(42)	2912(4)	7124(4)	6445(4)	59(1)
C(43)	515(3)	10515(3)	-80(3)	44(1)
C(44)	696(4)	10998(4)	938(4)	59(1)
C(45)	772(3)	9028(3)	-1461(3)	46(1)
C(46)	1244(4)	8118(4)	-1782(4)	61(1)
C(47)	2521(3)	9714(3)	-213(3)	36(1)
C(48)	2809(4)	10376(4)	-1064(4)	67(2)
Li(1)	2395(5)	8380(4)	1558(5)	26(1)
Li(2)	2296(5)	8597(4)	3286(5)	26(1)

U(eq) is defined as 1/3 the trace of the Uij tensor.

Table 3. Bond lengths (Å) and angles (deg) for ep810

P(1)-N(1)	1.587(3)	P(1)-C(17)	1.796(4)
P(1)-C(15)	1.805(4)	P(1)-C(13)	1.831(4)
P(1)-Li(1)	3.109(7)	P(2)-N(3)	1.570(3)
P(2)-C(23)	1.803(4)	P(2)-C(19)	1.820(5)
P(2)-C(21)	1.826(6)	P(3)-N(4)	1.593(3)
P(3)-C(37A)	1.802(4)	P(3)-C(39)	1.808(4)
P(3)-C(41)	1.822(4)	P(3)-Li(2)	3.115(6)
P(4)-N(6)	1.592(3)	P(4)-C(47)	1.788(4)
P(4)-C(43)	1.803(4)	P(4)-C(45)	1.835(5)
P(4)-Li(1)	3.091(6)	N(1)-C(1)	1.415(5)
N(1)-Li(1)	1.982(7)	N(2)-C(6)	1.389(5)
N(2)-C(7)	1.397(4)	N(2)-Li(2)	2.059(7)
N(2)-Li(1)	2.081(6)	N(3)-C(12)	1.412(4)
N(3)-Li(2)	1.986(7)	N(4)-C(25)	1.405(4)
N(4)-Li(2)	1.964(7)	N(5)-C(30)	1.393(4)
N(5)-C(31)	1.407(4)	N(5)-Li(2)	2.050(7)
N(5)-Li(1)	2.067(7)	N(6)-C(36)	1.420(5)
N(6)-Li(1)	1.947(7)	C(1)-C(2)	1.395(5)
C(1)-C(6)	1.433(5)	C(1)-Li(1)	2.779(8)
C(2)-C(3)	1.405(6)	C(2)-H(2)	0.9300
C(3)-C(4)	1.373(6)	C(3)-H(3)	0.9300
C(4)-C(5)	1.372(5)	C(4)-H(4)	0.9300
C(5)-C(6)	1.402(5)	C(5)-H(5)	0.9300

C(7)-C(8)	1.410(5)	C(7)-C(12)	1.430(5)
C(8)-C(9)	1.383(5)	C(8)-H(8)	0.9300
C(9)-C(10)	1.380(6)	C(9)-H(9)	0.9300
C(10)-C(11)	1.383(5)	C(10)-H(10)	0.9300
C(11)-C(12)	1.391(5)	C(11)-H(11)	0.9300
C(12)-Li(2)	2.784(7)	C(13)-C(14)	1.536(6)
C(13)-H(13A)	0.9700	C(13)-H(13B)	0.9700
C(14)-H(14A)	0.9600	C(14)-H(14B)	0.9600
C(14)-H(14C)	0.9600	C(15)-C(16)	1.542(6)
C(15)-H(15A)	0.9700	C(15)-H(15B)	0.9700
C(16)-H(16A)	0.9600	C(16)-H(16B)	0.9600
C(16)-H(16C)	0.9600	C(17)-C(18)	1.522(6)
C(17)-H(17A)	0.9700	C(17)-H(17B)	0.9700
C(18)-H(18A)	0.9600	C(18)-H(18B)	0.9600
C(18)-H(18C)	0.9600	C(19)-C(20)	1.495(7)
C(19)-H(19A)	0.9700	C(19)-H(19B)	0.9700
C(20)-H(20A)	0.9600	C(20)-H(20B)	0.9600
C(20)-H(20C)	0.9600	C(21)-C(22)	1.415(8)
C(21)-H(21A)	0.9700	C(21)-H(21B)	0.9700
C(22)-H(22A)	0.9600	C(22)-H(22B)	0.9600
C(22)-H(22C)	0.9600	C(23)-C(24)	1.524(6)
C(23)-H(23A)	0.9700	C(23)-H(23B)	0.9700
C(24)-H(24A)	0.9600	C(24)-H(24B)	0.9600
C(24)-H(24C)	0.9600	C(25)-C(26)	1.399(5)
C(25)-C(30)	1.442(5)	C(25)-Li(2)	2.778(6)
C(26)-C(27)	1.385(5)	C(26)-H(26)	0.9300
C(27)-C(28)	1.390(5)	C(27)-H(27)	0.9300
C(28)-C(29)	1.378(5)	C(28)-H(28)	0.9300
C(29)-C(30)	1.401(5)	C(29)-H(29)	0.9300
C(30)-Li(2)	2.788(7)	C(31)-C(32)	1.385(5)
C(31)-C(36)	1.443(5)	C(32)-C(33)	1.380(5)
C(32)-H(32)	0.9300	C(33)-C(34)	1.390(6)
C(33)-H(33)	0.9300	C(34)-C(35)	1.378(6)
C(34)-H(34)	0.9300	C(35)-C(36)	1.380(6)
C(35)-H(35)	0.9300	C(36)-Li(1)	2.775(8)
C(37A)-C(38A)	1.51(1)	C(37A)-H(37A)	0.9700
C(37A)-H(37B)	0.9700	C(38A)-H(38A)	0.9600
C(38A)-H(38B)	0.9600	C(38A)-H(38C)	0.9600
C(38B)-H(38D)	0.9600	C(38B)-H(38E)	0.9600
C(38B)-H(38F)	0.9600	C(39)-C(40)	1.501(6)
C(39)-H(39A)	0.9700	C(39)-H(39B)	0.9700
C(40)-H(40A)	0.9600	C(40)-H(40B)	0.9600
C(40)-H(40C)	0.9600	C(41)-C(42)	1.520(6)
C(41)-H(41A)	0.9700	C(41)-H(41B)	0.9700
C(42)-H(42A)	0.9600	C(42)-H(42B)	0.9600
C(42)-H(42C)	0.9600	C(43)-C(44)	1.522(6)
C(43)-H(43A)	0.9700	C(43)-H(43B)	0.9700
C(44)-H(44A)	0.9600	C(44)-H(44B)	0.9600
C(44)-H(44C)	0.9600	C(45)-C(46)	1.502(7)
C(45)-H(45A)	0.9700	C(45)-H(45B)	0.9700
C(46)-H(46A)	0.9600	C(46)-H(46B)	0.9600
C(46)-H(46C)	0.9600	C(47)-C(48)	1.538(6)
C(47)-H(47A)	0.9700	C(47)-H(47B)	0.9700
C(48)-H(48A)	0.9600	C(48)-H(48B)	0.9600
C(48)-H(48C)	0.9600	Li(1)-Li(2)	2.34(1)

N(1)-P(1)-C(17)	105.7(2)	N(1)-P(1)-C(15)	113.7(2)
C(17)-P(1)-C(15)	108.5(2)	N(1)-P(1)-C(13)	116.2(2)
C(17)-P(1)-C(13)	106.3(2)	C(15)-P(1)-C(13)	106.1(2)
N(1)-P(1)-Li(1)	33.2(2)	C(17)-P(1)-Li(1)	73.9(2)
C(15)-P(1)-Li(1)	115.8(2)	C(13)-P(1)-Li(1)	135.8(2)
N(3)-P(2)-C(23)	104.8(2)	N(3)-P(2)-C(21)	116.8(2)
C(23)-P(2)-C(19)	106.5(2)		118.6(2)

ANNEXE

C(23)-P(2)-C(21)	109.5(2)	C(19)-P(2)-C(21)	100.1(3)	P(2)-C(19)-H(19B)	108.8	H(19A)-C(19)-H(19B)	107.7
N(4)-P(3)-C(37A)	105.2(2)	N(4)-P(3)-C(39)	114.1(2)	C(19)-C(20)-H(20A)	109.5	C(19)-C(20)-H(20B)	109.5
C(37A)-P(3)-C(39)	109.6(2)	N(4)-P(3)-C(41)	116.2(2)	H(20A)-C(20)-H(20B)	109.5	C(19)-C(20)-H(20C)	109.5
C(37A)-P(3)-C(41)	105.3(2)	C(39)-P(3)-C(41)	106.1(2)	H(20A)-C(20)-H(20C)	109.5	H(20B)-C(20)-H(20C)	109.5
N(4)-P(3)-Li(2)	32.4(2)	C(37A)-P(3)-Li(2)	74.9(2)	C(22)-C(21)-P(2)	116.6(4)	C(22)-C(21)-H(21A)	108.1
C(39)-P(3)-Li(2)	114.8(2)	C(41)-P(3)-Li(2)	136.5(2)	P(2)-C(21)-H(21A)	108.1	C(22)-C(21)-H(21B)	108.1
N(6)-P(4)-C(47)	103.3(2)	N(6)-P(4)-C(43)	118.2(2)	P(2)-C(21)-H(21B)	108.1	H(21A)-C(21)-H(21B)	107.3
C(47)-P(4)-C(43)	109.0(2)	N(6)-P(4)-C(45)	116.6(2)	C(21)-C(22)-H(22A)	109.5	C(21)-C(22)-H(22B)	109.5
C(47)-P(4)-C(45)	107.7(2)	C(43)-P(4)-C(45)	101.7(2)	H(22A)-C(22)-H(22B)	109.5	C(21)-C(22)-H(22C)	109.5
N(6)-P(4)-Li(1)	32.5(2)	C(47)-P(4)-Li(1)	71.1(2)	H(22A)-C(22)-H(22C)	109.5	H(22B)-C(22)-H(22C)	109.5
C(43)-P(4)-Li(1)	125.2(2)	C(45)-P(4)-Li(1)	131.4(2)	C(24)-C(23)-P(2)	116.3(3)	C(24)-C(23)-H(23A)	108.2
C(1)-N(1)-P(1)	127.9(3)	C(1)-N(1)-Li(1)	108.7(3)	P(2)-C(23)-H(23A)	108.2	C(24)-C(23)-H(23B)	108.2
P(1)-N(1)-Li(1)	120.8(3)	C(6)-N(2)-C(7)	116.6(3)	P(2)-C(23)-H(23B)	108.2	H(23A)-C(23)-H(23B)	107.4
C(6)-N(2)-Li(2)	124.4(3)	C(7)-N(2)-Li(2)	106.3(3)	C(23)-C(24)-H(24A)	109.5	C(23)-C(24)-H(24B)	109.5
C(6)-N(2)-Li(1)	105.7(3)	C(7)-N(2)-Li(1)	128.1(3)	H(24A)-C(24)-H(24B)	109.5	C(23)-C(24)-H(24C)	109.5
Li(2)-N(2)-Li(1)	68.8(3)	C(12)-N(3)-P(2)	128.3(3)	H(24A)-C(24)-H(24C)	109.5	H(24B)-C(24)-H(24C)	109.5
C(12)-N(3)-Li(2)	108.9(3)	P(2)-N(3)-Li(2)	122.6(3)	C(26)-C(25)-N(4)	124.2(3)	C(26)-C(25)-C(30)	118.9(3)
C(25)-N(4)-P(3)	125.8(2)	C(25)-N(4)-Li(2)	110.0(3)	N(4)-C(25)-C(30)	116.9(3)	C(26)-C(25)-Li(2)	165.7(3)
P(3)-N(4)-Li(2)	121.9(2)	C(30)-N(5)-C(31)	116.5(3)	N(4)-C(25)-Li(2)	41.6(2)	C(30)-C(25)-Li(2)	75.4(2)
C(30)-N(5)-Li(2)	106.6(3)	C(31)-N(5)-Li(2)	127.8(3)	C(27)-C(26)-C(25)	122.6(4)	C(27)-C(26)-H(26)	118.7
C(30)-N(5)-Li(1)	124.3(3)	C(31)-N(5)-Li(1)	105.4(3)	C(25)-C(26)-H(26)	118.7	C(26)-C(27)-C(28)	119.0(4)
Li(2)-N(5)-Li(1)	69.2(3)	C(36)-N(6)-P(4)	127.2(3)	C(26)-C(27)-H(27)	120.5	C(28)-C(27)-H(27)	120.5
C(36)-N(6)-Li(1)	110.0(3)	P(4)-N(6)-Li(1)	121.4(3)	C(29)-C(28)-C(27)	119.3(4)	C(29)-C(28)-H(28)	120.3
C(2)-C(1)-N(1)	122.6(3)	C(2)-C(1)-C(6)	119.2(4)	C(27)-C(28)-H(28)	120.3	C(28)-C(29)-C(30)	124.1(4)
N(1)-C(1)-C(6)	118.1(3)	C(2)-C(1)-Li(1)	165.0(3)	C(28)-C(29)-H(29)	117.9	C(30)-C(29)-H(29)	117.9
N(1)-C(1)-Li(1)	42.5(2)	C(6)-C(1)-Li(1)	75.8(3)	N(5)-C(30)-C(29)	124.4(3)	N(5)-C(30)-C(25)	119.3(3)
C(1)-C(2)-C(3)	121.9(4)	C(1)-C(2)-H(2)	119.1	C(29)-C(30)-C(25)	116.1(3)	N(5)-C(30)-Li(2)	44.8(2)
C(3)-C(2)-H(2)	119.1	C(4)-C(3)-C(2)	118.9(4)	C(29)-C(30)-Li(2)	169.2(3)	C(25)-C(30)-Li(2)	74.6(2)
C(4)-C(3)-H(3)	120.5	C(2)-C(3)-H(3)	120.5	C(32)-C(31)-N(5)	123.1(3)	C(32)-C(31)-C(36)	116.9(3)
C(5)-C(4)-C(3)	119.6(4)	C(5)-C(4)-H(4)	120.2	N(5)-C(31)-C(36)	119.8(3)	C(33)-C(32)-C(31)	122.5(4)
C(3)-C(4)-H(4)	120.2	C(4)-C(5)-C(6)	124.1(4)	C(33)-C(32)-H(32)	118.8	C(31)-C(32)-H(32)	118.8
C(4)-C(5)-H(5)	117.9	C(6)-C(5)-H(5)	117.9	C(32)-C(33)-C(34)	120.4(4)	C(32)-C(33)-H(33)	119.8
N(2)-C(6)-C(5)	123.4(3)	N(2)-C(6)-C(1)	120.1(3)	C(34)-C(33)-H(33)	119.8	C(35)-C(34)-C(33)	118.3(4)
C(5)-C(6)-C(1)	116.1(3)	N(2)-C(7)-C(8)	123.5(3)	C(35)-C(34)-H(34)	120.8	C(33)-C(34)-H(34)	120.8
N(2)-C(7)-C(12)	119.7(3)	C(8)-C(7)-C(12)	116.6(3)	C(34)-C(35)-C(36)	122.6(4)	C(34)-C(35)-H(35)	118.7
C(9)-C(8)-C(7)	122.9(4)	C(9)-C(8)-H(8)	118.5	C(36)-C(35)-H(35)	118.7	C(35)-C(36)-N(6)	123.9(3)
C(7)-C(8)-H(8)	118.5	C(10)-C(9)-C(8)	120.0(3)	C(35)-C(36)-C(31)	119.2(4)	N(6)-C(36)-C(31)	116.8(3)
C(10)-C(9)-H(9)	120.0	C(8)-C(9)-H(9)	120.0	C(35)-C(36)-Li(1)	165.0(3)	N(6)-C(36)-Li(1)	41.2(2)
C(9)-C(10)-C(11)	118.4(3)	C(9)-C(10)-H(10)	120.8	C(31)-C(36)-Li(1)	75.7(2)	C(38A)-C(37A)-P(3)	120.5(5)
C(11)-C(10)-H(10)	120.8	C(10)-C(11)-C(12)	123.4(4)	C(38A)-C(37A)-H(37A)	107.2	P(3)-C(37A)-H(37A)	107.2
C(10)-C(11)-H(11)	118.3	C(12)-C(11)-H(11)	118.3	C(38A)-C(37A)-H(37B)	107.2	P(3)-C(37A)-H(37B)	107.2
C(11)-C(12)-N(3)	123.4(3)	C(11)-C(12)-C(7)	118.6(3)	H(37A)-C(37A)-H(37B)	106.8	H(38D)-C(38B)-H(38E)	109.5
N(3)-C(12)-C(7)	118.0(3)	C(11)-C(12)-Li(2)	165.8(3)	H(38D)-C(38B)-H(38F)	109.5	H(38E)-C(38B)-H(38F)	109.5
N(3)-C(12)-Li(2)	42.5(2)	C(7)-C(12)-Li(2)	75.6(2)	C(40)-C(39)-P(3)	117.9(3)	C(40)-C(39)-H(39A)	107.8
C(14)-C(13)-P(1)	111.3(3)	C(14)-C(13)-H(13A)	109.4	P(3)-C(39)-H(39A)	107.8	C(40)-C(39)-H(39B)	107.8
P(1)-C(13)-H(13A)	109.4	C(14)-C(13)-H(13B)	109.4	P(3)-C(39)-H(39B)	107.8	H(39A)-C(39)-H(39B)	107.2
P(1)-C(13)-H(13B)	109.4	H(13A)-C(13)-H(13B)	108.0	C(39)-C(40)-H(40A)	109.5	C(39)-C(40)-H(40B)	109.5
C(13)-C(14)-H(14A)	109.5	C(13)-C(14)-H(14B)	109.5	H(40A)-C(40)-H(40B)	109.5	C(39)-C(40)-H(40C)	109.5
H(14A)-C(14)-H(14B)	109.5	C(13)-C(14)-H(14C)	109.5	H(40A)-C(40)-H(40C)	109.5	H(40B)-C(40)-H(40C)	109.5
H(14A)-C(14)-H(14C)	109.5	H(14B)-C(14)-H(14C)	109.5	C(42)-C(41)-P(3)	111.8(3)	C(42)-C(41)-H(41A)	109.3
C(16)-C(15)-P(1)	116.7(3)	C(16)-C(15)-H(15A)	108.1	P(3)-C(41)-H(41A)	109.3	C(42)-C(41)-H(41B)	109.3
P(1)-C(15)-H(15A)	108.1	C(16)-C(15)-H(15B)	108.1	P(3)-C(41)-H(41B)	109.3	H(41A)-C(41)-H(41B)	107.9
P(1)-C(15)-H(15B)	108.1	H(15A)-C(15)-H(15B)	107.3	C(41)-C(42)-H(42A)	109.5	C(41)-C(42)-H(42B)	109.5
C(15)-C(16)-H(16A)	109.5	C(15)-C(16)-H(16B)	109.5	H(42A)-C(42)-H(42B)	109.5	C(41)-C(42)-H(42C)	109.5
H(16A)-C(16)-H(16B)	109.5	C(15)-C(16)-H(16C)	109.5	H(42A)-C(42)-H(42C)	109.5	H(42B)-C(42)-H(42C)	109.5
H(16A)-C(16)-H(16C)	109.5	H(16B)-C(16)-H(16C)	109.5	C(44)-C(43)-P(4)	113.9(3)	C(44)-C(43)-H(43A)	108.8
C(18)-C(17)-P(1)	118.6(3)	C(18)-C(17)-H(17A)	107.7	P(4)-C(43)-H(43A)	108.8	C(44)-C(43)-H(43B)	108.8
P(1)-C(17)-H(17A)	107.7	C(18)-C(17)-H(17B)	107.7	P(4)-C(43)-H(43B)	108.8	H(43A)-C(43)-H(43B)	107.7
P(1)-C(17)-H(17B)	107.7	H(17A)-C(17)-H(17B)	107.1	C(43)-C(44)-H(44A)	109.5	C(43)-C(44)-H(44B)	109.5
C(17)-C(18)-H(18A)	109.5	C(17)-C(18)-H(18B)	109.5	H(44A)-C(44)-H(44B)	109.5	C(43)-C(44)-H(44C)	109.5
H(18A)-C(18)-H(18B)	109.5	C(17)-C(18)-H(18C)	109.5	H(44A)-C(44)-H(44C)	109.5	H(44B)-C(44)-H(44C)	109.5
H(18A)-C(18)-H(18C)	109.5	H(18B)-C(18)-H(18C)	109.5	C(46)-C(45)-P(4)	114.1(3)	C(46)-C(45)-H(45A)	108.7
C(20)-C(19)-P(2)	113.6(3)	C(20)-C(19)-H(19A)	108.8	P(4)-C(45)-H(45A)	108.7	C(46)-C(45)-H(45B)	108.7
P(2)-C(19)-H(19A)	108.8	C(20)-C(19)-H(19B)	108.8	P(4)-C(45)-H(45B)	108.7	H(45A)-C(45)-H(45B)	107.6

ANNEXE

C(45)-C(46)-H(46A)	109.5	C(45)-C(46)-H(46B)	109.5	C(4)	28(2)	41(2)	62(3)	-8(2)	6(2)	-3(2)
H(46A)-C(46)-H(46B)	109.5	C(45)-C(46)-H(46C)	109.5	C(5)	30(2)	23(2)	52(3)	-13(2)	2(2)	-3(2)
H(46A)-C(46)-H(46C)	109.5	H(46B)-C(46)-H(46C)	109.5	C(6)	31(2)	22(2)	31(2)	2(2)	10(2)	-1(2)
C(48)-C(47)-P(4)	116.3(3)	C(48)-C(47)-H(47A)	108.2	C(7)	30(2)	18(2)	31(2)	-3(2)	-1(2)	0(2)
P(4)-C(47)-H(47A)	108.2	C(48)-C(47)-H(47B)	108.2	C(8)	35(3)	27(2)	44(3)	1(2)	12(2)	-3(2)
P(4)-C(47)-H(47B)	108.2	H(47A)-C(47)-H(47B)	107.4	C(9)	40(3)	24(2)	62(3)	10(2)	8(2)	-8(2)
C(47)-C(48)-H(48A)	109.5	C(47)-C(48)-H(48B)	109.5	C(10)	42(3)	17(2)	59(3)	-1(2)	12(2)	1(2)
H(48A)-C(48)-H(48B)	109.5	C(47)-C(48)-H(48C)	109.5	C(11)	32(2)	27(2)	39(3)	-2(2)	6(2)	4(2)
H(48A)-C(48)-H(48C)	109.5	H(48B)-C(48)-H(48C)	109.5	C(12)	30(2)	21(2)	24(2)	-2(2)	2(2)	0(2)
N(6)-Li(1)-N(1)	130.5(4)	N(6)-Li(1)-N(5)	87.8(3)	C(13)	33(2)	39(2)	39(2)	-10(2)	15(2)	4(2)
N(1)-Li(1)-N(5)	119.6(3)	N(6)-Li(1)-N(2)	123.5(3)	C(14)	42(3)	57(3)	44(3)	-1(2)	19(2)	3(2)
N(1)-Li(1)-N(2)	87.1(3)	N(5)-Li(1)-N(2)	110.2(3)	C(15)	43(3)	42(2)	36(3)	-3(2)	6(2)	8(2)
N(6)-Li(1)-Li(2)	117.4(4)	N(1)-Li(1)-Li(2)	112.0(3)	C(16)	97(4)	30(2)	62(3)	-2(3)	3(3)	16(3)
N(5)-Li(1)-Li(2)	55.1(2)	N(2)-Li(1)-Li(2)	55.2(2)	C(17)	35(3)	41(2)	35(2)	-11(2)	4(2)	1(2)
N(6)-Li(1)-C(36)	28.7(2)	N(1)-Li(1)-C(36)	143.8(3)	C(18)	51(3)	60(3)	61(4)	-32(3)	-2(2)	-9(3)
N(5)-Li(1)-C(36)	59.1(2)	N(2)-Li(1)-C(36)	128.6(3)	C(19)	79(4)	33(2)	51(3)	-1(2)	40(3)	9(3)
Li(2)-Li(1)-C(36)	96.1(3)	N(6)-Li(1)-C(1)	145.6(3)	C(20)	106(5)	51(3)	44(3)	-14(3)	5(3)	2(3)
N(1)-Li(1)-C(1)	28.8(2)	N(5)-Li(1)-C(1)	125.4(3)	C(21)	45(3)	71(4)	87(5)	10(3)	8(3)	-4(3)
N(2)-Li(1)-C(1)	58.3(2)	Li(2)-Li(1)-C(1)	92.1(3)	C(22)	86(4)	59(3)	95(5)	-12(4)	-16(3)	7(3)
C(36)-Li(1)-C(1)	171.6(3)	N(6)-Li(1)-P(4)	26.1(1)	C(23)	49(3)	37(2)	42(3)	-1(2)	12(2)	-15(2)
N(1)-Li(1)-P(4)	115.1(3)	N(5)-Li(1)-P(4)	113.4(3)	C(24)	80(4)	70(3)	72(4)	19(3)	37(3)	-21(3)
N(2)-Li(1)-P(4)	107.3(2)	Li(2)-Li(1)-P(4)	128.4(3)	C(25)	30(2)	17(2)	25(2)	-4(2)	6(2)	-4(2)
C(36)-Li(1)-P(4)	54.4(1)	C(1)-Li(1)-P(4)	120.9(2)	C(26)	35(2)	29(2)	37(3)	5(2)	0(2)	-1(2)
N(6)-Li(1)-P(1)	115.5(3)	N(1)-Li(1)-P(1)	26.0(1)	C(27)	39(3)	17(2)	52(3)	3(2)	-4(2)	-3(2)
N(5)-Li(1)-P(1)	102.3(2)	N(2)-Li(1)-P(1)	112.1(3)	C(28)	32(2)	15(2)	54(3)	0(2)	-4(2)	-6(2)
Li(2)-Li(1)-P(1)	120.1(3)	C(36)-Li(1)-P(1)	119.3(2)	C(29)	28(2)	25(2)	30(2)	-5(2)	-7(2)	-5(2)
C(1)-Li(1)-P(1)	54.2(2)	P(4)-Li(1)-P(1)	111.5(2)	C(30)	23(2)	21(2)	22(2)	0(2)	2(1)	-2(2)
N(4)-Li(2)-N(3)	133.5(4)	N(4)-Li(2)-N(5)	87.0(2)	C(31)	24(2)	20(2)	27(2)	-1(2)	1(2)	4(2)
N(3)-Li(2)-N(5)	120.7(3)	N(4)-Li(2)-N(2)	118.7(3)	C(32)	27(2)	21(2)	31(2)	1(2)	5(2)	-2(2)
N(3)-Li(2)-N(2)	87.0(2)	N(5)-Li(2)-N(2)	111.8(3)	C(33)	28(2)	27(2)	47(3)	7(2)	13(2)	0(2)
N(4)-Li(2)-Li(1)	111.4(3)	N(3)-Li(2)-Li(1)	115.1(3)	C(34)	23(2)	40(2)	47(3)	0(2)	2(2)	4(2)
N(5)-Li(2)-Li(1)	55.7(2)	N(2)-Li(2)-Li(1)	56.0(2)	C(35)	29(2)	40(2)	37(2)	12(2)	3(2)	5(2)
N(4)-Li(2)-C(25)	28.4(1)	N(3)-Li(2)-C(25)	146.4(3)	C(36)	28(2)	23(2)	29(2)	-4(2)	5(2)	3(2)
N(5)-Li(2)-C(25)	58.6(2)	N(2)-Li(2)-C(25)	125.7(3)	C(37A)	42(2)	35(2)	45(3)	-12(2)	-6(2)	-3(2)
Li(1)-Li(2)-C(25)	92.4(2)	N(4)-Li(2)-C(12)	144.5(3)	C(38A)	42(2)	35(2)	45(3)	-12(2)	-6(2)	-3(2)
N(3)-Li(2)-C(12)	28.7(1)	N(5)-Li(2)-C(12)	128.1(3)	C(37B)	42(2)	35(2)	45(3)	-12(2)	-6(2)	-3(2)
N(2)-Li(2)-C(12)	58.4(2)	Li(1)-Li(2)-C(12)	95.5(3)	C(38B)	42(2)	35(2)	45(3)	-12(2)	-6(2)	-3(2)
C(25)-Li(2)-C(12)	171.9(3)	N(4)-Li(2)-C(30)	58.4(2)	C(39)	38(2)	36(2)	41(3)	-3(2)	-4(2)	8(2)
N(3)-Li(2)-C(30)	138.9(3)	N(5)-Li(2)-C(30)	28.6(1)	C(40)	35(3)	149(6)	81(5)	-10(4)	0(3)	28(4)
N(2)-Li(2)-C(30)	124.2(3)	Li(1)-Li(2)-C(30)	73.1(2)	C(41)	49(3)	36(2)	33(2)	3(2)	-6(2)	3(2)
C(25)-Li(2)-C(30)	30.0(1)	C(12)-Li(2)-C(30)	156.2(3)	C(42)	73(4)	65(3)	41(3)	13(2)	13(3)	-1(3)
N(4)-Li(2)-P(3)	25.7(1)	N(3)-Li(2)-P(3)	119.1(3)	C(43)	37(3)	51(3)	45(3)	15(2)	9(2)	11(2)
N(5)-Li(2)-P(3)	111.7(2)	N(2)-Li(2)-P(3)	101.1(2)	C(44)	63(4)	56(3)	56(4)	-5(3)	-4(3)	22(3)
Li(1)-Li(2)-P(3)	119.2(3)	C(25)-Li(2)-P(3)	53.5(1)	C(45)	35(3)	69(3)	34(3)	9(2)	4(2)	5(2)
C(12)-Li(2)-P(3)	120.2(2)	C(30)-Li(2)-P(3)	83.5(2)	C(46)	69(4)	68(3)	45(3)	-8(3)	-6(3)	1(3)
				C(47)	32(2)	41(2)	36(2)	9(2)	3(2)	5(2)
				C(48)	42(3)	89(4)	71(4)	44(3)	5(3)	-11(3)
				Li(1)	29(4)	30(3)	20(3)	-3(3)	1(3)	-2(3)
				Li(2)	33(4)	18(3)	29(4)	-1(3)	4(3)	0(3)

Table 4. Anisotropic displacement parameters ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) for ep810

atom	U11	U22	U33	U23	U13	U12
P(1)	31(1)	27(1)	29(1)	-4(1)	5(1)	5(1)
P(2)	32(1)	34(1)	37(1)	3(1)	10(1)	2(1)
P(3)	33(1)	23(1)	30(1)	-1(1)	-5(1)	0(1)
P(4)	29(1)	41(1)	28(1)	10(1)	6(1)	6(1)
N(1)	30(2)	28(2)	25(2)	-4(1)	7(1)	7(1)
N(2)	24(2)	17(1)	31(2)	0(1)	5(1)	0(1)
N(3)	35(2)	19(1)	31(2)	-4(2)	7(1)	-4(2)
N(4)	27(2)	20(2)	28(2)	2(1)	-6(1)	-1(1)
N(5)	27(2)	20(1)	23(2)	2(1)	2(1)	-2(1)
N(6)	26(2)	38(2)	27(2)	9(2)	6(1)	0(2)
C(1)	22(2)	31(2)	31(2)	-2(2)	1(2)	0(2)
C(2)	32(2)	37(2)	44(3)	-7(2)	6(2)	10(2)
C(3)	23(2)	47(3)	55(3)	-8(2)	8(2)	-1(2)

The anisotropic displacement factor exponent takes the form
 $2 \pi^2 [h^2 a^{*2} U(11) + \dots + 2 h k a^* b^* U(12)]$

ANNEXE

Table 5. Hydrogen Coordinates (A x 10⁴) and equivalent isotropic displacement parameters (A² x 10³) for ep810

atom	x	y	z	U(eq)
H(2)	5684	7695	1315	45
H(3)	6926	8604	2182	49
H(4)	6466	9911	3098	52
H(5)	4814	10274	3181	42
H(8)	3851	11007	1656	42
H(9)	3334	12549	1852	50
H(10)	2083	12891	2913	47
H(11)	1340	11660	3719	39
H(13A)	5297	6694	-17	44
H(13B)	4446	6120	-625	44
H(14A)	3746	7565	-1269	70
H(14B)	4858	7470	-1555	70
H(14C)	4602	8136	-666	70
H(15A)	4914	6106	1943	48
H(15B)	3817	5960	2245	48
H(16A)	3585	4679	1151	95
H(16B)	4578	4499	1826	95
H(16C)	4628	4863	721	95
H(17A)	2191	6297	856	45
H(17B)	2227	7091	41	45
H(18A)	2728	5982	-1113	86
H(18B)	1723	5648	-690	86
H(18C)	2743	5180	-294	86
H(19A)	820	11217	5294	63
H(19B)	310	10401	5874	63
H(20A)	1830	9746	6363	101
H(20B)	1898	10835	6623	101
H(20C)	2381	10443	5669	101
H(21A)	-903	10405	4288	81
H(21B)	-324	10937	3482	81
H(22A)	-503.0000	9610	2490	122
H(22B)	-1518.0001	10112	2689	122
H(22C)	-1193	9180	3276	122
H(23A)	430	8239	4105	51
H(23B)	1179	8402	5048	51
H(24A)	-208	8860	5960	109
H(24B)	-267	7794	5608	109
H(24C)	-923	8570	5025	109
H(26)	3335	5730	4553	40
H(27)	2673	4336	3873	44
H(28)	1390	4411	2588	41
H(29)	853	5856	1976	34
H(32)	-240	6952	2969	32
H(33)	-1831	7183	2245	40
H(34)	-2091	8057	763	44
H(35)	-727	8714	63	42
H(37A)	4282	9218	4513	49
H(37B)	3290	9143	5051	49
H(38A)	4187	9018	6589	61
H(38B)	4512	9941	6037	61
H(38C)	5198	9033	6065	61
H(37C)	3876	9259	4436	49
H(37D)	3421	9069	5463	49
H(38D)	5105	8849	6183	61
H(38E)	4849	9896	5843	61
H(38F)	5470	9238	5171	61
H(39A)	4916	6663	3925	46
H(39B)	5156	7725	3689	46

H(40A)	6178	7846	5141	133
H(40B)	6514	6959	4535	133
H(40C)	5880	6815	5466	133
H(41A)	4100	6396	5917	48
H(41B)	4433	7350	6455	48
H(42A)	2763	7778	6580	89
H(42B)	2936	6766	7059	89
H(42C)	2400	6866	5978	89
H(43A)	693	10956	-599	53
H(43B)	-195	10374	-198	53
H(44A)	578	10551	1461	88
H(44B)	247	11529	974	88
H(44C)	1377	11220	1022	88
H(45A)	50	8941	-1485	55
H(45B)	907	9525	-1938	55
H(46A)	1961	8192	-1747.9999	92
H(46B)	1001	7968	-2459	92
H(46C)	1074	7610	-1342.9999	92
H(47A)	2739	10009	424	44
H(47B)	2892	9123	-259	44
H(48A)	2597	10096	-1701	101
H(48B)	3524	10463	-1018	101
H(48C)	2485	10982	-1003	101

Table 1. Crystal data for **40**

Compound	ep836
Molecular formula	C ₂₄ H ₃₈ BrN ₃ P ₂ Pd ₂ (C ₆ H ₆)
Molecular weight	773.04
Crystal habit	Blue Plate

ANNEXE

Crystal dimensions(mm)	0.22x0.20x0.04
Crystal system	monoclinic
Space group	C2/c
a(Å)	24.738(1)
b(Å)	10.424(1)
c(Å)	15.272(1)
$\alpha(^{\circ})$	90.00
$\beta(^{\circ})$	117.544(1)
$\gamma(^{\circ})$	90.00
$V(\text{\AA}^3)$	3491.8(4)
Z	4
$d(g\text{-cm}^{-3})$	1.470
F(000)	1592
$\mu(\text{cm}^{-1})$	1.797
Absorption corrections	multi-scan ; 0.6933 min, 0.9316 max
Diffractometer	KappaCCD
X-ray source	MoK α
$\lambda(\text{\AA})$	0.71069
Monochromator	graphite
T (K)	150.0(1)
Scan mode	phi and omega scans
Maximum θ	29.98
HKL ranges	-30 34 ; -10 14 ; -21 13
Reflections measured	9932
Unique data	4734
Rint	0.0385
Reflections used	3852
Criterion	$I > 2\sigma I$
Refinement type	Fsqd
Hydrogen atoms	constr
Parameters refined	199
Reflections / parameter	19
wR2	0.1226
R1	0.0539
Weights a, b	0.0000 ; 42.776

GoF	1.169
difference peak / hole ($e \text{\AA}^{-3}$)	0.785(0.122) / -1.091(0.122)

Table 2. Atomic Coordinates ($\text{\AA} \times 10^4$) and equivalent isotropic displacement parameters ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) for ep836

atom	x	y	z	U(eq)
Pd(1)	10000	3141(1)	2500	20(1)
Br(1)	10000	742(1)	2500	26(1)
P(1)	9172(1)	2633(1)	173(1)	21(1)
N(1)	10000	5024(5)	2500	24(1)
N(2)	9261(2)	3421(4)	1149(3)	24(1)
C(1)	9463(2)	5570(5)	1825(3)	23(1)
C(2)	9042(2)	4695(5)	1116(3)	23(1)
C(3)	8452(2)	5082(5)	480(4)	29(1)
C(4)	8273(3)	6356(5)	456(4)	34(1)
C(5)	8685(3)	7225(5)	1092(4)	36(1)
C(6)	9272(2)	6854(5)	1784(3)	29(1)
C(7)	8808(2)	3516(5)	-978(3)	28(1)
C(8)	9160(3)	4695(5)	-1034(4)	35(1)
C(9)	8716(2)	1217(5)	2(4)	29(1)
C(10)	8086(2)	1528(6)	-90(4)	37(1)
C(11)	9900(2)	2129(5)	287(3)	26(1)
C(12)	9877(3)	1478(6)	-621(4)	35(1)
C(13)	7267(3)	3788(7)	-3224(5)	46(2)
C(14)	7407(3)	4929(6)	-2717(4)	44(1)
C(15)	7066(3)	5339(6)	-2262(4)	43(1)
C(16)	6593(3)	4590(6)	-2313(4)	43(1)
C(17)	6460(3)	3433(6)	-2808(4)	40(1)
C(18)	6794(3)	3043(6)	-3271(5)	45(1)

U(eq) is defined as 1/3 the trace of the U_{ij} tensor.

ANNEXE

Table 3. Bond lengths (Å) and angles (deg) for ep836

Pd(1)-N(1)	1.963(6)	Pd(1)-N(2)	2.049(4)
Pd(1)-N(2)#2	2.049(4)	Pd(1)-Br(1)	2.5003(8)
P(1)-N(2)	1.625(4)	P(1)-C(9)	1.801(5)
P(1)-C(11)	1.805(5)	P(1)-C(7)	1.812(5)
N(1)-C(1)#2	1.373(5)	N(1)-C(1)	1.373(5)
N(2)-C(2)	1.426(6)	C(1)-C(6)	1.411(7)
C(1)-C(2)	1.431(7)	C(2)-C(3)	1.386(6)
C(3)-C(4)	1.396(7)	C(4)-C(5)	1.373(8)
C(5)-C(6)	1.400(7)	C(7)-C(8)	1.532(7)
C(9)-C(10)	1.533(7)	C(11)-C(12)	1.522(7)
C(13)-C(14)	1.37(1)	C(13)-C(18)	1.38(1)
C(14)-C(15)	1.38(1)	C(15)-C(16)	1.38(1)
C(16)-C(17)	1.381(8)	C(17)-C(18)	1.372(8)
N(1)-Pd(1)-N(2)	81.8(1)	N(1)-Pd(1)-N(2)#2	81.8(1)
N(2)-Pd(1)-N(2)#2	163.6(2)	N(1)-Pd(1)-Br(1)	180.0
N(2)-Pd(1)-Br(1)	98.2(1)	N(2)#2-Pd(1)-Br(1)	98.2(1)
N(2)-P(1)-C(9)	111.0(2)	N(2)-P(1)-C(11)	110.6(2)
C(9)-P(1)-C(11)	107.7(2)	N(2)-P(1)-C(7)	115.4(2)
C(9)-P(1)-C(7)	106.1(2)	C(11)-P(1)-C(7)	105.6(2)
C(1)#2-N(1)-C(1)	131.0(6)	C(1)#2-N(1)-Pd(1)	114.5(3)
C(1)-N(1)-Pd(1)	114.5(3)	C(2)-N(2)-P(1)	123.4(3)
C(2)-N(2)-Pd(1)	108.4(3)	P(1)-N(2)-Pd(1)	122.1(2)
N(1)-C(1)-C(6)	127.9(5)	N(1)-C(1)-C(2)	114.7(4)
C(6)-C(1)-C(2)	117.4(4)	C(3)-C(2)-N(2)	123.7(4)
C(3)-C(2)-C(1)	120.4(4)	N(2)-C(2)-C(1)	115.8(4)
C(2)-C(3)-C(4)	120.9(5)	C(5)-C(4)-C(3)	119.1(5)
C(4)-C(5)-C(6)	121.6(5)	C(5)-C(6)-C(1)	120.3(5)
C(8)-C(7)-P(1)	114.9(3)	C(10)-C(9)-P(1)	112.4(4)
C(12)-C(11)-P(1)	115.3(4)	C(14)-C(13)-C(18)	120.3(6)
C(13)-C(14)-C(15)	119.7(6)	C(16)-C(15)-C(14)	119.7(6)
C(15)-C(16)-C(17)	120.4(6)	C(18)-C(17)-C(16)	119.6(6)
C(17)-C(18)-C(13)	120.2(6)		

Estimated standard deviations are given in the parenthesis.

Symmetry operators ::

1: x, y, z 2: -x, y, -z+1/2 3: x+1/2, y+1/2, z
4: -x+1/2, y+1/2, -z+1/2 5: -x, -y, -z 6: x, -y, z-1/2
7: -x+1/2, -y+1/2, -z 8: x+1/2, -y+1/2, z-1/2

Table 4. Anisotropic displacement parameters (Å² x 10³) for ep836

atom	U11	U22	U33	U23	U13	U12
Pd(1)	22(1)	19(1)	17(1)	0	9(1)	0
Br(1)	31(1)	22(1)	24(1)	0	13(1)	0
P(1)	21(1)	22(1)	19(1)	-1(1)	8(1)	0(1)
N(1)	26(3)	26(3)	17(2)	0	7(2)	0
N(2)	24(2)	22(2)	19(2)	-1(1)	6(1)	2(1)
C(1)	30(2)	25(2)	20(2)	1(2)	15(2)	4(2)
C(2)	26(2)	25(2)	21(2)	0(2)	13(2)	5(2)
C(3)	27(2)	30(3)	29(2)	-1(2)	14(2)	4(2)
C(4)	35(3)	35(3)	33(2)	8(2)	17(2)	18(2)
C(5)	45(3)	29(3)	37(3)	7(2)	22(2)	19(2)
C(6)	40(3)	26(2)	24(2)	-1(2)	16(2)	5(2)
C(7)	26(2)	33(2)	19(2)	2(2)	6(2)	5(2)
C(8)	41(3)	31(3)	35(3)	7(2)	20(2)	4(2)
C(9)	25(2)	33(3)	25(2)	-4(2)	9(2)	-5(2)
C(10)	29(3)	40(3)	44(3)	-4(2)	19(2)	-8(2)
C(11)	25(2)	28(2)	26(2)	-1(2)	13(2)	1(2)
C(12)	42(3)	42(3)	28(2)	3(2)	21(2)	12(2)
C(13)	44(3)	52(4)	51(4)	13(3)	28(3)	18(3)
C(14)	26(3)	55(4)	39(3)	16(3)	6(2)	1(2)
C(15)	43(3)	47(3)	31(3)	-3(2)	9(2)	-5(3)
C(16)	47(4)	48(3)	39(3)	-7(3)	25(3)	-3(3)
C(17)	29(3)	44(3)	42(3)	-1(2)	11(2)	-1(2)
C(18)	49(3)	41(3)	47(3)	-2(3)	22(3)	5(3)

The anisotropic displacement factor exponent takes the form
2 pi² [h²a²*U(11) +...+ 2hka*b*U(12)]

ANNEXE

Table 5. Hydrogen Coordinates ($\text{\AA} \times 10^4$) and equivalent isotropic displacement parameters ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) for ep836

atom	x	y	z	U(eq)
H(3)	8166	4471	55	34
H(4)	7871	6619	6.0000	41
H(5)	8568	8098	1061	43
H(6)	9544	7470	2229	35
H(7A)	8746	2928	-1525	33
H(7B)	8400	3796	-1081	33
H(8A)	9195	5317	-529	52
H(8B)	8941	5088	-1689	52
H(8C)	9568	4434	-920	52
H(9A)	8665	766	-603	34
H(9B)	8934	632	569	34
H(10A)	8135	2011	491	55
H(10B)	7867	728	-134	55
H(10C)	7855	2041	-685	55
H(11A)	10168	2890	444	31
H(11B)	10089	1530	851	31
H(12A)	9591	757	-814	53
H(12B)	10283	1161	-469	53
H(12C)	9741	2096	-1165	53
H(13)	7497	3512	-3544	55
H(14)	7737	5435	-2679	52
H(15)	7158	6132	-1917	52
H(16)	6357	4872	-2005	51
H(17)	6140	2910	-2829	48
H(18)	6698	2256	-3625	54

Table 1. Crystal data for **41**

Compound	ep734
Molecular formula	$\text{C}_{48}\text{H}_{38}\text{BrN}_3\text{P}_2\text{Pd}$
Molecular weight	905.06
Crystal habit	Green Plate
Crystal dimensions(mm)	0.26x0.10x0.02
Crystal system	triclinic
Space group	P-1
a(\AA)	12.537(1)
b(\AA)	19.381(1)
c(\AA)	19.434(1)
$\alpha(^{\circ})$	118.828(1)
$\beta(^{\circ})$	104.082(1)
$\gamma(^{\circ})$	91.084(1)
V(\AA^3)	3960.6(4)
Z	4
d(g-cm $^{-3}$)	1.518
F(000)	1832
$\mu(\text{cm}^{-1})$	1.597
Absorption corrections	multi-scan ; 0.6815 min, 0.9688 max
Diffractionmeter	KappaCCD
X-ray source	MoK α
$\lambda(\text{\AA})$	0.71069
Monochromator	graphite
T (K)	150.0(1)
Scan mode	phi and omega scans
Maximum θ	27.46
HKL ranges	-16 16 ; -23 25 ; -25 25
Reflections measured	46581
Unique data	18086
Rint	0.0422
Reflections used	12125
Criterion	I > 2 σ (I)
Refinement type	Fsqd

ANNEXE

Hydrogen atoms	constr
Parameters refined	991
Reflections / parameter	12
wR2	0.1236
R1	0.0483
Weights a, b	0.0723 ; 0.0000
GoF	1.002
difference peak / hole (e Å ⁻³)	0.938(0.115) / -2.166(0.115)

Table 2. Atomic Coordinates (A x 10⁴) and equivalent isotropic displacement parameters (Å² x 10³) for ep734

atom	x	y	z	U(eq)
Pd(1)	2975(1)	2858(1)	6690(1)	20(1)
Br(1)	4642(1)	3784(1)	7752(1)	34(1)
P(1)	4055(1)	3405(1)	5585(1)	23(1)
P(8)	3160(1)	2184(1)	7875(1)	23(1)
N(1)	3268(2)	2791(2)	5659(2)	24(1)
N(2)	1649(2)	2088(2)	5825(2)	22(1)
N(3)	2344(2)	2583(2)	7430(2)	23(1)
C(1)	2810(3)	2003(2)	5001(2)	23(1)
C(2)	3211(3)	1567(3)	4336(2)	30(1)
C(3)	2738(3)	773(3)	3750(2)	32(1)
C(4)	1861(3)	415(3)	3842(2)	35(1)
C(5)	1459(3)	836(3)	4515(2)	28(1)
C(6)	1907(3)	1618(3)	5095(2)	25(1)
C(7)	879(3)	1880(2)	6125(2)	24(1)
C(8)	-189(3)	1459(3)	5677(2)	30(1)
C(9)	-937(3)	1373(3)	6062(3)	34(1)
C(10)	-651(3)	1734(3)	6901(3)	34(1)
C(11)	422(3)	2159(3)	7370(3)	31(1)
C(12)	1197(3)	2207(2)	6988(2)	24(1)
C(13)	4049(3)	4399(2)	6363(2)	24(1)
C(14)	4966(3)	4993(3)	6696(2)	31(1)
C(15)	4902(4)	5771(3)	7235(2)	39(1)
C(16)	3946(4)	5968(3)	7457(2)	36(1)
C(17)	3023(3)	5387(3)	7134(2)	30(1)
C(18)	3073(3)	4607(3)	6596(2)	28(1)
C(19)	3549(3)	3405(3)	4627(2)	27(1)
C(20)	2678(3)	3822(3)	4558(2)	44(1)
C(21)	2222(4)	3838(4)	3844(3)	56(2)
C(22)	2619(4)	3424(3)	3185(3)	43(1)
C(23)	3475(3)	3008(3)	3230(2)	36(1)
C(24)	3955(3)	2996(3)	3948(2)	29(1)
C(25)	5462(3)	3197(3)	5673(2)	26(1)
C(26)	6225(3)	3515(3)	5440(2)	30(1)
C(27)	7299(3)	3326(3)	5524(2)	37(1)
C(28)	7610(3)	2826(3)	5837(2)	34(1)
C(29)	6848(3)	2520(3)	6072(2)	32(1)
C(30)	5784(3)	2705(3)	5992(2)	27(1)

C(31)	4145(3)	1695(3)	7309(2)	27(1)
C(32)	5286(3)	1791(3)	7682(3)	32(1)
C(33)	5994(3)	1425(3)	7206(3)	36(1)
C(34)	5576(4)	956(3)	6365(3)	39(1)
C(35)	4446(4)	853(3)	5986(3)	39(1)
C(36)	3730(3)	1221(3)	6460(2)	29(1)
C(37)	2340(3)	1435(3)	7915(2)	25(1)
C(38)	1826(3)	717(3)	7190(2)	28(1)
C(39)	1052(3)	195(3)	7186(3)	33(1)
C(40)	803(3)	369(3)	7903(3)	34(1)
C(41)	1322(3)	1060(3)	8623(3)	36(1)
C(42)	2087(3)	1599(3)	8641(2)	32(1)
C(43)	3915(3)	2912(3)	8920(2)	24(1)
C(44)	3719(3)	3683(3)	9246(2)	27(1)
C(45)	4287(3)	4251(3)	10060(2)	33(1)
C(46)	5053(3)	4036(3)	10532(2)	32(1)
C(47)	5236(3)	3257(3)	10216(2)	32(1)
C(48)	4659(3)	2683(3)	9413(2)	30(1)
Pd(2)	8027(1)	2674(1)	1492(1)	20(1)
Br(2)	9638(1)	3570(1)	2618(1)	40(1)
P(3)	9306(1)	3372(1)	599(1)	21(1)
P(4)	8080(1)	2033(1)	2701(1)	22(1)
N(4)	8441(2)	2709(2)	544(2)	23(1)
N(5)	6787(2)	1883(2)	565(2)	22(1)
N(6)	7280(2)	2348(2)	2153(2)	22(1)
C(49)	7998(3)	1960(2)	-178(2)	23(1)
C(50)	8407(3)	1616(3)	-855(2)	26(1)
C(51)	7939(3)	849(3)	-1519(2)	30(1)
C(52)	7059(3)	420(3)	-1506(2)	31(1)
C(53)	6641(3)	749(3)	-827(2)	27(1)
C(54)	7086(3)	1503(2)	-167(2)	22(1)
C(55)	5960(3)	1628(2)	778(2)	21(1)
C(56)	4930(3)	1176(3)	262(2)	26(1)
C(57)	4114(3)	1019(3)	567(2)	29(1)
C(58)	4311(3)	1338(3)	1403(2)	28(1)
C(59)	5331(3)	1792(3)	1931(2)	26(1)
C(60)	6179(3)	1918(2)	1637(2)	22(1)
C(61)	9266(3)	4347(2)	1398(2)	22(1)
C(62)	10191(3)	4822(3)	2050(2)	30(1)
C(63)	10111(4)	5586(3)	2647(2)	36(1)
C(64)	9106(4)	5861(3)	2595(2)	36(1)
C(65)	8171(4)	5396(3)	1952(2)	35(1)
C(66)	8246(3)	4641(3)	1354(2)	29(1)
C(67)	10725(3)	3172(3)	770(2)	24(1)
C(68)	11637(3)	3676(3)	882(2)	33(1)
C(69)	12697(3)	3464(3)	982(2)	36(1)
C(70)	12848(3)	2764(3)	983(2)	36(1)
C(71)	11941(3)	2269(3)	891(2)	33(1)
C(72)	10885(3)	2475(3)	792(2)	28(1)
C(73)	8925(3)	3453(2)	-314(2)	26(1)
C(74)	9692(3)	3642(3)	-628(2)	34(1)
C(75)	9343(4)	3795(3)	-1272(3)	45(1)
C(76)	8220(4)	3741(3)	-1614(3)	45(1)
C(77)	7450(4)	3529(3)	-1330(2)	39(1)
C(78)	7783(3)	3385(3)	-686(2)	33(1)
C(79)	9124(3)	1537(3)	2216(2)	26(1)
C(80)	10265(3)	1696(3)	2630(3)	31(1)

ANNEXE

C(81)	11010(3)	1301(3)	2207(3)	38(1)
C(82)	10632(3)	757(3)	1373(3)	38(1)
C(83)	9511(4)	608(3)	962(3)	40(1)
C(84)	8760(3)	1001(3)	1374(2)	31(1)
C(85)	8760(3)	2841(3)	3731(2)	25(1)
C(86)	8521(3)	3585(3)	3980(2)	26(1)
C(87)	9048(3)	4208(3)	4772(2)	33(1)
C(88)	9821(3)	4063(3)	5314(2)	34(1)
C(89)	10043(3)	3300(3)	5070(2)	34(1)
C(90)	9511(3)	2674(3)	4282(2)	29(1)
C(91)	7280(3)	1331(3)	2821(2)	24(1)
C(92)	7009(3)	1585(3)	3556(2)	33(1)
C(93)	6286(4)	1087(3)	3624(3)	38(1)
C(94)	5819(3)	342(3)	2970(3)	36(1)
C(95)	6081(3)	75(3)	2240(2)	31(1)
C(96)	6810(3)	566(3)	2164(2)	27(1)

U(eq) is defined as 1/3 the trace of the U_{ij} tensor.

Table 3. Bond lengths (Å) and angles (deg) for ep734

Pd(1)-N(2)	1.986(3)	Pd(1)-N(3)	2.064(3)
Pd(1)-N(1)	2.067(3)	Pd(1)-Br(1)	2.4562(5)
P(1)-N(1)	1.613(3)	P(1)-C(13)	1.788(4)
P(1)-C(25)	1.802(4)	P(1)-C(19)	1.815(4)
P(8)-N(3)	1.623(3)	P(8)-C(43)	1.805(4)
P(8)-C(37)	1.806(4)	P(8)-C(31)	1.826(4)
N(1)-C(1)	1.422(5)	N(2)-C(7)	1.386(4)
N(2)-C(6)	1.391(5)	N(3)-C(12)	1.446(5)
C(1)-C(2)	1.384(5)	C(1)-C(6)	1.438(5)
C(2)-C(3)	1.401(6)	C(3)-C(4)	1.381(5)
C(4)-C(5)	1.392(5)	C(5)-C(6)	1.377(6)
C(7)-C(8)	1.386(5)	C(7)-C(12)	1.419(5)
C(8)-C(9)	1.387(5)	C(9)-C(10)	1.373(6)
C(10)-C(11)	1.399(6)	C(11)-C(12)	1.385(5)
C(13)-C(14)	1.391(5)	C(13)-C(18)	1.405(5)
C(14)-C(15)	1.379(6)	C(15)-C(16)	1.371(6)
C(16)-C(17)	1.385(6)	C(17)-C(18)	1.377(6)
C(19)-C(20)	1.388(6)	C(19)-C(24)	1.400(5)
C(20)-C(21)	1.384(6)	C(21)-C(22)	1.366(6)
C(22)-C(23)	1.366(6)	C(23)-C(24)	1.389(5)
C(25)-C(30)	1.385(6)	C(25)-C(26)	1.400(5)
C(26)-C(27)	1.394(6)	C(27)-C(28)	1.387(6)
C(28)-C(29)	1.389(6)	C(29)-C(30)	1.379(5)
C(31)-C(36)	1.392(5)	C(31)-C(32)	1.401(5)
C(32)-C(33)	1.391(6)	C(33)-C(34)	1.381(6)
C(34)-C(35)	1.389(6)	C(35)-C(36)	1.399(5)
C(37)-C(38)	1.403(6)	C(37)-C(42)	1.407(5)
C(38)-C(39)	1.385(6)	C(39)-C(40)	1.384(6)
C(40)-C(41)	1.375(6)	C(41)-C(42)	1.388(6)
C(43)-C(44)	1.367(6)	C(43)-C(48)	1.407(5)
C(44)-C(45)	1.401(5)	C(45)-C(46)	1.375(6)
C(46)-C(47)	1.376(6)	C(47)-C(48)	1.394(5)
Pd(2)-N(5)	1.973(3)	Pd(2)-N(4)	2.062(3)
Pd(2)-N(6)	2.067(3)	Pd(2)-Br(2)	2.4363(5)
P(3)-N(4)	1.613(3)	P(3)-C(61)	1.788(4)
P(3)-C(73)	1.804(4)	P(3)-C(67)	1.813(4)

P(4)-N(6)	1.625(3)	P(4)-C(91)	1.811(4)
P(4)-C(85)	1.813(4)	P(4)-C(79)	1.816(4)
N(4)-C(49)	1.417(5)	N(5)-C(55)	1.370(4)
N(5)-C(54)	1.403(4)	N(6)-C(60)	1.443(5)
C(49)-C(50)	1.391(5)	C(49)-C(54)	1.444(5)
C(50)-C(51)	1.403(6)	C(51)-C(52)	1.381(5)
C(52)-C(53)	1.400(5)	C(53)-C(54)	1.380(5)
C(55)-C(56)	1.386(5)	C(55)-C(60)	1.430(5)
C(56)-C(57)	1.395(5)	C(57)-C(58)	1.383(5)
C(58)-C(59)	1.382(5)	C(59)-C(60)	1.392(5)
C(61)-C(62)	1.384(5)	C(61)-C(66)	1.410(5)
C(62)-C(63)	1.397(6)	C(63)-C(64)	1.377(6)
C(64)-C(65)	1.381(6)	C(65)-C(66)	1.385(6)
C(67)-C(72)	1.390(6)	C(67)-C(68)	1.391(5)
C(68)-C(69)	1.394(5)	C(69)-C(70)	1.373(7)
C(70)-C(71)	1.394(6)	C(71)-C(72)	1.385(5)
C(73)-C(74)	1.387(5)	C(73)-C(78)	1.410(5)
C(74)-C(75)	1.392(5)	C(75)-C(76)	1.381(6)
C(76)-C(77)	1.367(6)	C(77)-C(78)	1.380(5)
C(79)-C(84)	1.394(5)	C(79)-C(80)	1.405(5)
C(80)-C(81)	1.387(6)	C(81)-C(82)	1.387(6)
C(82)-C(83)	1.383(6)	C(83)-C(84)	1.384(6)
C(85)-C(86)	1.348(6)	C(85)-C(90)	1.411(5)
C(86)-C(87)	1.395(5)	C(87)-C(88)	1.387(6)
C(88)-C(89)	1.375(7)	C(89)-C(90)	1.394(6)
C(91)-C(96)	1.398(6)	C(91)-C(92)	1.400(5)
C(92)-C(93)	1.385(6)	C(93)-C(94)	1.371(6)
C(94)-C(95)	1.383(6)	C(95)-C(96)	1.389(5)

N(2)-Pd(1)-N(3)	82.7(1)	N(2)-Pd(1)-N(1)	79.5(1)
N(3)-Pd(1)-N(1)	161.3(1)	N(2)-Pd(1)-Br(1)	178.6(1)
N(3)-Pd(1)-Br(1)	97.29(8)	N(1)-Pd(1)-Br(1)	100.34(8)
N(1)-P(1)-C(13)	108.9(2)	N(1)-P(1)-C(25)	112.2(2)
C(13)-P(1)-C(25)	110.1(2)	N(1)-P(1)-C(19)	113.2(2)
C(13)-P(1)-C(19)	104.8(2)	C(25)-P(1)-C(19)	107.4(2)
N(3)-P(8)-C(43)	111.7(2)	N(3)-P(8)-C(37)	109.6(2)
C(43)-P(8)-C(37)	107.0(2)	N(3)-P(8)-C(31)	111.4(2)
C(43)-P(8)-C(31)	109.4(2)	C(37)-P(8)-C(31)	107.5(2)
C(1)-N(1)-P(1)	122.8(2)	C(1)-N(1)-Pd(1)	106.6(2)
P(1)-N(1)-Pd(1)	129.6(2)	C(7)-N(2)-C(6)	127.9(3)
C(7)-N(2)-Pd(1)	114.1(2)	C(6)-N(2)-Pd(1)	110.9(2)
C(12)-N(3)-P(8)	119.6(3)	C(12)-N(3)-Pd(1)	107.3(2)
P(8)-N(3)-Pd(1)	115.0(2)	C(2)-C(1)-N(1)	126.1(3)
C(2)-C(1)-C(6)	118.7(4)	N(1)-C(1)-C(6)	114.9(3)
C(1)-C(2)-C(3)	121.3(4)	C(4)-C(3)-C(2)	119.4(4)
C(3)-C(4)-C(5)	120.3(4)	C(6)-C(5)-C(4)	121.2(4)
C(5)-C(6)-N(2)	127.3(3)	C(5)-C(6)-C(1)	119.1(3)
N(2)-C(6)-C(1)	113.5(3)	N(2)-C(7)-C(8)	126.2(3)
N(2)-C(7)-C(12)	115.2(3)	C(8)-C(7)-C(12)	118.3(3)
C(7)-C(8)-C(9)	121.0(4)	C(10)-C(9)-C(8)	120.5(4)
C(9)-C(10)-C(11)	119.7(3)	C(12)-C(11)-C(10)	120.1(4)
C(11)-C(12)-C(7)	120.0(3)	C(11)-C(12)-N(3)	123.0(3)
C(7)-C(12)-N(3)	117.0(3)	C(14)-C(13)-C(18)	118.9(4)
C(14)-C(13)-P(1)	121.0(3)	C(18)-C(13)-P(1)	119.9(3)
C(15)-C(14)-C(13)	119.9(4)	C(16)-C(15)-C(14)	120.8(4)
C(15)-C(16)-C(17)	120.3(4)	C(18)-C(17)-C(16)	119.7(4)

ANNEXE

C(17)-C(18)-C(13)	120.4(4)	C(20)-C(19)-C(24)	118.1(4)	C(80)-C(79)-P(4)	123.9(3)	C(81)-C(80)-C(79)	120.1(4)
C(20)-C(19)-P(1)	117.4(3)	C(24)-C(19)-P(1)	124.5(3)	C(82)-C(81)-C(80)	120.1(4)	C(83)-C(82)-C(81)	120.0(4)
C(21)-C(20)-C(19)	121.4(4)	C(22)-C(21)-C(20)	119.5(5)	C(82)-C(83)-C(84)	120.5(4)	C(83)-C(84)-C(79)	120.1(4)
C(21)-C(22)-C(23)	120.7(4)	C(22)-C(23)-C(24)	120.5(4)	C(86)-C(85)-C(90)	120.3(4)	C(86)-C(85)-P(4)	120.6(3)
C(23)-C(24)-C(19)	119.8(4)	C(30)-C(25)-C(26)	119.7(4)	C(90)-C(85)-P(4)	119.0(3)	C(85)-C(86)-C(87)	120.6(4)
C(30)-C(25)-P(1)	117.5(3)	C(26)-C(25)-P(1)	122.7(3)	C(88)-C(87)-C(86)	119.9(4)	C(89)-C(88)-C(87)	119.5(4)
C(27)-C(26)-C(25)	119.5(4)	C(28)-C(27)-C(26)	120.3(4)	C(88)-C(89)-C(90)	120.8(4)	C(89)-C(90)-C(85)	118.7(4)
C(27)-C(28)-C(29)	119.6(4)	C(30)-C(29)-C(28)	120.4(4)	C(96)-C(91)-C(92)	118.5(4)	C(96)-C(91)-P(4)	121.4(3)
C(29)-C(30)-C(25)	120.4(4)	C(36)-C(31)-C(32)	119.1(4)	C(92)-C(91)-P(4)	119.7(3)	C(93)-C(92)-C(91)	120.5(4)
C(36)-C(31)-P(8)	117.5(3)	C(32)-C(31)-P(8)	123.4(3)	C(94)-C(93)-C(92)	120.4(4)	C(93)-C(94)-C(95)	120.3(4)
C(33)-C(32)-C(31)	120.2(4)	C(34)-C(33)-C(32)	120.4(4)	C(94)-C(95)-C(96)	120.0(4)	C(95)-C(96)-C(91)	120.4(3)
C(33)-C(34)-C(35)	120.2(4)	C(34)-C(35)-C(36)	119.7(4)				
C(31)-C(36)-C(35)	120.5(4)	C(38)-C(37)-C(42)	119.0(4)				
C(38)-C(37)-P(8)	119.6(3)	C(42)-C(37)-P(8)	120.9(3)				
C(39)-C(38)-C(37)	120.2(4)	C(40)-C(39)-C(38)	120.1(4)				
C(41)-C(40)-C(39)	120.3(4)	C(40)-C(41)-C(42)	120.7(4)				
C(41)-C(42)-C(37)	119.6(4)	C(44)-C(43)-C(48)	119.8(4)				
C(44)-C(43)-P(8)	119.7(3)	C(48)-C(43)-P(8)	120.4(3)				
C(43)-C(44)-C(45)	120.3(4)	C(46)-C(45)-C(44)	120.0(4)				
C(45)-C(46)-C(47)	120.2(4)	C(46)-C(47)-C(48)	120.4(4)				
C(47)-C(48)-C(43)	119.3(4)	N(5)-Pd(2)-N(4)	80.8(1)				
N(5)-Pd(2)-N(6)	82.4(1)	N(4)-Pd(2)-N(6)	162.9(1)				
N(5)-Pd(2)-Br(2)	175.8(1)	N(4)-Pd(2)-Br(2)	98.96(8)				
N(6)-Pd(2)-Br(2)	97.60(8)	N(4)-P(3)-C(61)	111.0(2)				
N(4)-P(3)-C(73)	111.7(2)	C(61)-P(3)-C(73)	103.7(2)				
N(4)-P(3)-C(67)	112.3(2)	C(61)-P(3)-C(67)	108.9(2)				
C(73)-P(3)-C(67)	108.9(2)	N(6)-P(4)-C(91)	111.1(2)				
N(6)-P(4)-C(85)	111.7(2)	C(91)-P(4)-C(85)	105.7(2)				
N(6)-P(4)-C(79)	110.6(2)	C(91)-P(4)-C(79)	108.1(2)				
C(85)-P(4)-C(79)	109.5(2)	C(49)-N(4)-P(3)	123.0(2)				
C(49)-N(4)-Pd(2)	107.9(2)	P(3)-N(4)-Pd(2)	128.1(2)				
C(55)-N(5)-C(54)	129.1(3)	C(55)-N(5)-Pd(2)	115.4(2)				
C(54)-N(5)-Pd(2)	111.9(2)	C(60)-N(6)-P(4)	121.0(3)				
C(60)-N(6)-Pd(2)	107.8(2)	P(4)-N(6)-Pd(2)	115.5(2)				
C(50)-C(49)-N(4)	126.1(3)	C(50)-C(49)-C(54)	118.3(3)				
N(4)-C(49)-C(54)	115.5(3)	C(49)-C(50)-C(51)	121.2(3)				
C(52)-C(51)-C(50)	120.0(3)	C(51)-C(52)-C(53)	120.0(4)				
C(54)-C(53)-C(52)	121.1(4)	C(53)-C(54)-N(5)	126.8(3)				
C(53)-C(54)-C(49)	119.4(3)	N(5)-C(54)-C(49)	113.6(4)				
N(5)-C(55)-C(56)	127.0(3)	N(5)-C(55)-C(60)	114.7(3)				
C(56)-C(55)-C(60)	118.1(3)	C(55)-C(56)-C(57)	121.5(3)				
C(58)-C(57)-C(56)	120.0(4)	C(59)-C(58)-C(57)	119.7(3)				
C(58)-C(59)-C(60)	121.2(3)	C(59)-C(60)-C(55)	119.3(3)				
C(59)-C(60)-N(6)	123.8(3)	C(55)-C(60)-N(6)	116.8(3)				
C(62)-C(61)-C(66)	119.0(4)	C(62)-C(61)-P(3)	122.9(4)				
C(66)-C(61)-P(3)	118.1(3)	C(61)-C(62)-C(63)	120.1(4)				
C(64)-C(63)-C(62)	120.0(4)	C(63)-C(64)-C(65)	121.0(4)				
C(64)-C(65)-C(66)	119.4(4)	C(65)-C(66)-C(61)	120.5(4)				
C(72)-C(67)-C(68)	119.6(4)	C(72)-C(67)-P(3)	116.7(3)				
C(68)-C(67)-P(3)	123.8(3)	C(67)-C(68)-C(69)	120.1(4)				
C(70)-C(69)-C(68)	120.2(4)	C(69)-C(70)-C(71)	119.8(4)				
C(72)-C(71)-C(70)	120.4(4)	C(71)-C(72)-C(67)	119.9(4)				
C(74)-C(73)-C(78)	118.2(3)	C(74)-C(73)-P(3)	123.6(3)				
C(78)-C(73)-P(3)	117.9(3)	C(73)-C(74)-C(75)	120.7(4)				
C(76)-C(75)-C(74)	119.9(4)	C(77)-C(76)-C(75)	120.2(4)				
C(76)-C(77)-C(78)	120.6(4)	C(77)-C(78)-C(73)	120.3(4)				
C(84)-C(79)-C(80)	119.1(4)	C(84)-C(79)-P(4)	116.9(3)				

Table 4. Anisotropic displacement parameters (Å ² x 10 ³) for ep734						
atom	U11	U22	U33	U23	U13	U12
Pd(1)	21(1)	20(1)	20(1)	9(1)	7(1)	2(1)
Br(1)	33(1)	34(1)	31(1)	14(1)	6(1)	2(1)
P(1)	23(1)	22(1)	23(1)	10(1)	9(1)	2(1)
P(8)	27(1)	21(1)	22(1)	10(1)	8(1)	4(1)
N(1)	26(2)	22(2)	20(2)	7(1)	8(1)	-1(1)
N(2)	25(2)	23(2)	26(2)	13(2)	15(1)	8(1)
N(3)	26(2)	24(2)	24(2)	13(2)	10(1)	5(1)
C(1)	24(2)	19(2)	22(2)	8(2)	4(2)	0(2)
C(2)	34(2)	27(3)	26(2)	11(2)	13(2)	2(2)
C(3)	34(2)	31(3)	28(2)	11(2)	12(2)	4(2)
C(4)	45(2)	23(3)	25(2)	6(2)	5(2)	-1(2)
C(5)	30(2)	26(3)	28(2)	13(2)	7(2)	0(2)
C(6)	25(2)	27(3)	24(2)	16(2)	5(2)	9(2)
C(7)	23(2)	18(2)	31(2)	12(2)	8(2)	6(2)
C(8)	27(2)	25(3)	36(2)	15(2)	5(2)	2(2)
C(9)	24(2)	29(3)	52(3)	21(2)	12(2)	4(2)
C(10)	26(2)	34(3)	58(3)	30(2)	22(2)	9(2)
C(11)	34(2)	30(3)	39(2)	21(2)	20(2)	12(2)
C(12)	21(2)	24(2)	31(2)	17(2)	9(2)	6(2)
C(13)	32(2)	19(2)	23(2)	10(2)	10(2)	2(2)
C(14)	31(2)	29(3)	29(2)	11(2)	10(2)	-3(2)
C(15)	47(3)	26(3)	36(2)	12(2)	7(2)	-6(2)
C(16)	54(3)	24(3)	29(2)	12(2)	14(2)	12(2)
C(17)	40(2)	27(3)	28(2)	15(2)	15(2)	13(2)
C(18)	30(2)	28(3)	29(2)	15(2)	11(2)	6(2)
C(19)	27(2)	25(3)	28(2)	12(2)	8(2)	1(2)
C(20)	39(2)	63(4)	26(2)	18(2)	12(2)	21(2)
C(21)	49(3)	82(5)	30(2)	23(3)	9(2)	33(3)
C(22)	46(3)	52(4)	26(2)	17(2)	5(2)	12(2)
C(23)	47(3)	33(3)	28(2)	13(2)	17(2)	8(2)
C(24)	35(2)	29(3)	27(2)	14(2)	15(2)	8(2)
C(25)	25(2)	25(3)	25(2)	10(2)	9(2)	4(2)
C(26)	31(2)	27(3)	32(2)	13(2)	12(2)	5(2)
C(27)	31(2)	37(3)	35(2)	9(2)	18(2)	-1(2)
C(28)	29(2)	32(3)	34(2)	9(2)	11(2)	8(2)
C(29)	29(2)	37(3)	32(2)	18(2)	9(2)	9(2)
C(30)	28(2)	26(3)	27(2)	11(2)	12(2)	3(2)
C(31)	28(2)	22(2)	33(2)	15(2)	9(2)	4(2)
C(32)	32(2)	29(3)	35(2)	17(2)	11(2)	4(2)

Table 4. Anisotropic displacement parameters ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) for ep734

atom	U11	U22	U33	U23	U13	U12
Pd(1)	21(1)	20(1)	20(1)	9(1)	7(1)	2(1)
Br(1)	33(1)	34(1)	31(1)	14(1)	6(1)	2(1)
P(1)	23(1)	22(1)	23(1)	10(1)	9(1)	2(1)
P(8)	27(1)	21(1)	22(1)	10(1)	8(1)	4(1)
N(1)	26(2)	22(2)	20(2)	7(1)	8(1)	-1(1)
N(2)	25(2)	23(2)	26(2)	13(2)	15(1)	8(1)
N(3)	26(2)	24(2)	24(2)	13(2)	10(1)	5(1)
C(1)	24(2)	19(2)	22(2)	8(2)	4(2)	0(2)
C(2)	34(2)	27(3)	26(2)	11(2)	13(2)	2(2)
C(3)	34(2)	31(3)	28(2)	11(2)	12(2)	4(2)
C(4)	45(2)	23(3)	25(2)	6(2)	5(2)	-1(2)
C(5)	30(2)	26(3)	28(2)	13(2)	7(2)	0(2)
C(6)	25(2)	27(3)	24(2)	16(2)	5(2)	9(2)
C(7)	23(2)	18(2)	31(2)	12(2)	8(2)	6(2)
C(8)	27(2)	25(3)	36(2)	15(2)	5(2)	2(2)
C(9)	24(2)	29(3)	52(3)	21(2)	12(2)	4(2)
C(10)	26(2)	34(3)	58(3)	30(2)	22(2)	9(2)
C(11)	34(2)	30(3)	39(2)	21(2)	20(2)	12(2)
C(12)	21(2)	24(2)	31(2)	17(2)	9(2)	6(2)
C(13)	32(2)	19(2)	23(2)	10(2)	10(2)	2(2)
C(14)	31(2)	29(3)	29(2)	11(2)	10(2)	-3(2)
C(15)	47(3)	26(3)	36(2)	12(2)	7(2)	-6(2)
C(16)	54(3)	24(3)	29(2)	12(2)	14(2)	12(2)
C(17)	40(2)	27(3)	28(2)	15(2)	15(2)	13(2)
C(18)	30(2)	28(3)	29(2)	15(2)	11(2)	6(2)
C(19)	27(2)	25(3)	28(2)	12(2)	8(2)	1(2)
C(20)	39(2)	63(4)	26(2)	18(2)	12(2)	21(2)
C(21)	49(3)	82(5)	30(2)	23(3)	9(2)	33(3)
C(22)	46(3)	52(4)	26(2)	17(2)	5(2)	12(2)
C(23)	47(3)	33(3)	28(2)	13(2)	17(2)	8(2)
C(24)	35(2)	29(3)	27(2)	14(2)	15(2)	8(2)
C(25)	25(2)	25(3)	25(2)	10(2)	9(2)	4(2)
C(26)	31(2)	27(3)	32(2)	13(2)	12(2)	5(2)
C(27)	31(2)	37(3)	35(2)	9(2)	18(2)	-1(2)
C(28)	29(2)	32(3)	34(2)	9(2)	11(2)	8(2)
C(29)	29(2)	37(3)	32(2)	18(2)	9(2)	9(2)
C(30)	28(2)	26(3)	27(2)	11(2)	12(2)	3(2)
C(31)	28(2)	22(2)	33(2)	15(2)	9(2)	4(2)
C(32)	32(2)	29(3)	35(2)	17(2)	11(2)	4(2)

ANNEXE

C(33)	33(2)	35(3)	51(3)	26(2)	20(2)	11(2)
C(34)	47(3)	33(3)	46(3)	20(2)	27(2)	14(2)
C(35)	54(3)	33(3)	32(2)	14(2)	20(2)	16(2)
C(36)	36(2)	24(3)	30(2)	14(2)	13(2)	10(2)
C(37)	25(2)	22(2)	28(2)	13(2)	8(2)	5(2)
C(38)	30(2)	28(3)	26(2)	14(2)	7(2)	8(2)
C(39)	26(2)	24(3)	41(2)	15(2)	0(2)	2(2)
C(40)	32(2)	30(3)	49(3)	27(2)	12(2)	5(2)
C(41)	42(2)	37(3)	38(2)	21(2)	17(2)	1(2)
C(42)	39(2)	27(3)	29(2)	13(2)	13(2)	6(2)
C(43)	27(2)	24(2)	24(2)	11(2)	10(2)	2(2)
C(44)	32(2)	25(3)	26(2)	13(2)	11(2)	3(2)
C(45)	43(2)	21(3)	32(2)	10(2)	15(2)	-2(2)
C(46)	33(2)	34(3)	25(2)	11(2)	9(2)	-5(2)
C(47)	27(2)	43(3)	30(2)	21(2)	10(2)	4(2)
C(48)	32(2)	31(3)	29(2)	15(2)	10(2)	4(2)
Pd(1)	21(1)	21(1)	19(1)	10(1)	6(1)	1(1)
Br(2)	39(1)	45(1)	34(1)	20(1)	7(1)	-3(1)
P(3)	21(1)	23(1)	22(1)	12(1)	8(1)	3(1)
P(4)	24(1)	22(1)	21(1)	11(1)	8(1)	3(1)
N(4)	26(2)	21(2)	19(1)	9(1)	8(1)	0(1)
N(5)	30(2)	20(2)	17(1)	9(1)	10(1)	5(1)
N(6)	22(2)	25(2)	23(2)	14(2)	8(1)	2(1)
C(49)	24(2)	16(2)	22(2)	7(2)	5(2)	5(2)
C(50)	27(2)	28(3)	26(2)	14(2)	9(2)	2(2)
C(51)	35(2)	32(3)	22(2)	9(2)	12(2)	9(2)
C(52)	36(2)	21(3)	27(2)	7(2)	5(2)	1(2)
C(53)	26(2)	26(3)	29(2)	13(2)	7(2)	4(2)
C(54)	23(2)	22(2)	23(2)	12(2)	7(2)	5(2)
C(55)	23(2)	16(2)	25(2)	10(2)	6(2)	2(2)
C(56)	23(2)	28(3)	27(2)	13(2)	7(2)	4(2)
C(57)	24(2)	27(3)	35(2)	14(2)	7(2)	2(2)
C(58)	24(2)	24(3)	42(2)	19(2)	14(2)	5(2)
C(59)	29(2)	26(3)	29(2)	16(2)	14(2)	12(2)
C(60)	27(2)	18(2)	25(2)	12(2)	9(2)	6(2)
C(61)	30(2)	18(2)	23(2)	13(2)	11(2)	2(2)
C(62)	34(2)	29(3)	29(2)	16(2)	10(2)	3(2)
C(63)	49(3)	27(3)	26(2)	10(2)	8(2)	-4(2)
C(64)	60(3)	24(3)	31(2)	14(2)	24(2)	9(2)
C(65)	47(3)	33(3)	35(2)	21(2)	21(2)	19(2)
C(66)	26(2)	32(3)	29(2)	15(2)	7(2)	8(2)
C(67)	23(2)	28(3)	22(2)	12(2)	7(2)	2(2)
C(68)	32(2)	37(3)	36(2)	21(2)	16(2)	10(2)
C(69)	22(2)	52(3)	40(2)	26(2)	11(2)	3(2)
C(70)	28(2)	47(3)	32(2)	18(2)	12(2)	14(2)
C(71)	34(2)	30(3)	31(2)	13(2)	10(2)	12(2)
C(72)	28(2)	32(3)	24(2)	13(2)	7(2)	4(2)
C(73)	32(2)	22(2)	22(2)	9(2)	11(2)	5(2)
C(74)	33(2)	42(3)	32(2)	22(2)	12(2)	8(2)
C(75)	56(3)	55(4)	39(2)	32(3)	24(2)	13(3)
C(76)	69(3)	42(3)	29(2)	23(2)	10(2)	13(3)
C(77)	37(2)	39(3)	31(2)	17(2)	-5(2)	2(2)
C(78)	31(2)	36(3)	28(2)	16(2)	4(2)	2(2)
C(79)	32(2)	26(3)	29(2)	18(2)	13(2)	7(2)
C(80)	28(2)	27(3)	37(2)	16(2)	10(2)	5(2)
C(81)	29(2)	40(3)	54(3)	29(3)	16(2)	11(2)
C(82)	40(2)	42(3)	44(2)	22(2)	28(2)	20(2)

C(83)	47(3)	44(3)	30(2)	16(2)	17(2)	14(2)
C(84)	32(2)	35(3)	31(2)	18(2)	14(2)	11(2)
C(85)	26(2)	29(3)	21(2)	13(2)	6(2)	-2(2)
C(86)	28(2)	29(3)	27(2)	17(2)	10(2)	3(2)
C(87)	40(2)	27(3)	34(2)	15(2)	14(2)	-2(2)
C(88)	35(2)	38(3)	25(2)	13(2)	7(2)	-7(2)
C(89)	26(2)	49(3)	28(2)	21(2)	5(2)	-1(2)
C(90)	26(2)	35(3)	29(2)	19(2)	6(2)	6(2)
C(91)	25(2)	25(2)	28(2)	17(2)	6(2)	6(2)
C(92)	44(2)	27(3)	28(2)	13(2)	15(2)	2(2)
C(93)	44(3)	39(3)	33(2)	18(2)	15(2)	-3(2)
C(94)	33(2)	39(3)	46(2)	29(2)	8(2)	-1(2)
C(95)	29(2)	23(3)	36(2)	15(2)	1(2)	2(2)
C(96)	30(2)	24(2)	27(2)	13(2)	8(2)	8(2)

The anisotropic displacement factor exponent takes the form
 $2 \pi^2 [h^2 a^{*2} U(11) + \dots + 2 h k a^* b^* U(12)]$

Table 5. Hydrogen Coordinates (A x 10⁴) and equivalent isotropic displacement parameters (A² x 10³) for ep734

atom	x	y	z	U(eq)
H(2)	3819	1812	4276	35
H(3)	3018	484	3294	39
H(4)	1531	-121	3444	42
H(5)	864	579	4575	34
H(8)	-412	1227	5098	36
H(9)	-1653	1061	5741	41
H(10)	-1179	1694	7163	41
H(11)	619	2416	7950	37
H(14)	5636	4862	6551	38
H(15)	5528	6175	7455	47
H(16)	3917	6506	7834	43
H(17)	2358	5527	7284	36
H(18)	2444	4207	6381	34
H(20)	2390	4101	5012	52
H(21)	1636	4135	3811	68
H(22)	2297	3426	2690	52
H(23)	3745	2724	2768	43
H(24)	4556	2711	3978	35
H(26)	6013	3856	5226	36
H(27)	7821	3540	5367	44
H(28)	8340	2694	5889	41
H(29)	7059	2181	6290	39
H(30)	5269	2494	6156	33
H(32)	5578	2108	8261	38
H(33)	6768	1497	7462	43
H(34)	6063	704	6044	47
H(35)	4160	533	5406	47
H(36)	2957	1147	6202	35
H(38)	2010	589	6700	34
H(39)	692	-283	6691	40

ANNEXE

H(40)	270	10	7898	41
H(41)	1155	1168	9114	44
H(42)	2438	2077	9140	38
H(44)	3195	3834	8920	33
H(45)	4144	4784	10285	39
H(46)	5456	4425	11077	39
H(47)	5759	3111	10547	39
H(48)	4768	2142	9201	36
H(50)	9013	1905	-868	32
H(51)	8228	625	-1976.9999	36
H(52)	6738	-97	-1958.0001	37
H(53)	6041	447	-820	33
H(56)	4776	968	-312	32
H(57)	3422	694	200	35
H(58)	3749	1245	1613	33
H(59)	5455	2022	2506	31
H(62)	10881	4629	2092	36
H(63)	10749	5915	3089	43
H(64)	9055	6378	3007	43
H(65)	7483	5592	1921	42
H(66)	7605	4319	911	35
H(68)	11537	4164	891	39
H(69)	13315	3804	1050	44
H(70)	13570	2618	1046	43
H(71)	12047	1787	895	39
H(72)	10271	2141	741	34
H(74)	10465	3668	-402	40
H(75)	9876	3935	-1474.9999	53
H(76)	7982	3852	-2048	54
H(77)	6679	3480	-1579	47
H(78)	7240	3239	-493	39
H(80)	10528	2074	3200	37
H(81)	11780	1404	2490	45
H(82)	11142	486	1085	46
H(83)	9255	232	391	48
H(84)	7995	906	1083	37
H(86)	7989	3686	3612	31
H(87)	8877	4731	4941	40
H(88)	10196	4488	5849	41
H(89)	10563	3199	5443	41
H(90)	9652	2145	4118	35
H(92)	7324	2102	4011	39
H(93)	6113	1263	4127	46
H(94)	5312	8	3018	44
H(95)	5764	-445	1791	38
H(96)	6989	380	1662	32

Table 1. Crystal data for **42-(HBF₄)₂**

Compound	ab724
Molecular formula	C ₅₂ H ₅₀ N ₂ P ₄ .2(BF ₄)
Molecular weight	1000.44
Crystal habit	Colorless Block
Crystal dimensions(mm)	0.24x0.18x0.14
Crystal system	orthorhombic
Space group	Pbca
a(Å)	10.305(1)
b(Å)	19.097(1)
c(Å)	24.825(1)
α(°)	90.00
β(°)	90.00
γ(°)	90.00
V(Å ³)	4885.4(6)
Z	4
d(g·cm ⁻³)	1.360
F(000)	2072
μ(cm ⁻¹)	0.224
Absorption corrections	multi-scan ; 0.9482 min, 0.9693 max
Diffractometer	KappaCCD
X-ray source	MoKα
λ(Å)	0.71069
Monochromator	graphite
T (K)	150.0(1)
Scan mode	phi and omega scans
Maximum θ	27.47
HKL ranges	-9 13 ; -24 22 ; -32 29
Reflections measured	29311
Unique data	5589
Rint	0.0873
Reflections used	3137
Criterion	I > 2σ(I)
Refinement type	Fsqd
Hydrogen atoms	mixed
Parameters refined	310

ANNEXE

Reflections / parameter	10
wR2	0.1387
R1	0.0461
Weights a, b	0.0671 ; 0.0000
GoF	0.962
difference peak / hole (e Å ⁻³)	0.421(0.091) / -0.431(0.091)

Table 2. Atomic Coordinates (A x 10⁴) and equivalent isotropic displacement parameters (Å² x 10³) for ab724

atom	x	y	z	U(eq)
P(1)	3235(1)	505(1)	-924(1)	23(1)
P(2)	2050(1)	-623(1)	-1641(1)	26(1)
N(1)	4573(2)	129(1)	-736(1)	28(1)
C(1)	4717(3)	-241(1)	-216(1)	30(1)
C(2)	3530(3)	874(1)	-1577(1)	26(1)
C(3)	4472(3)	597(2)	-1915(1)	36(1)
C(4)	4514(3)	813(2)	-2450(1)	47(1)
C(5)	3620(4)	1288(2)	-2639(1)	51(1)
C(6)	2698(3)	1569(2)	-2303(1)	45(1)
C(7)	2644(3)	1364(2)	-1771(1)	33(1)
C(8)	2730(3)	1179(1)	-467(1)	24(1)
C(9)	3506(3)	1780(1)	-428(1)	30(1)
C(10)	3200(3)	2292(2)	-60(1)	33(1)
C(11)	2138(3)	2206(2)	279(1)	36(1)
C(12)	1380(3)	1616(2)	244(1)	36(1)
C(13)	1658(3)	1104(2)	-130(1)	31(1)
C(14)	1939(3)	-121(1)	-994(1)	25(1)
C(15)	597(3)	-1173(1)	-1590(1)	26(1)
C(16)	-632(3)	-859(2)	-1575(1)	30(1)
C(17)	-1744(3)	-1257(2)	-1598(1)	35(1)
C(18)	-1657(3)	-1980(2)	-1641(1)	37(1)
C(19)	-454(3)	-2299(2)	-1657(1)	36(1)
C(20)	662(3)	-1902(2)	-1629(1)	32(1)
C(21)	3306(3)	-1268(1)	-1491(1)	26(1)
C(22)	3432(3)	-1609(2)	-994(1)	28(1)
C(23)	4298(3)	-2152(2)	-935(1)	32(1)
C(24)	5047(3)	-2374(2)	-1362(1)	37(1)
C(25)	4939(3)	-2039(2)	-1853(1)	40(1)
C(26)	4088(3)	-1489(2)	-1916(1)	33(1)
F(1)	6809(2)	-4055(1)	-253(1)	63(1)
F(2)	7772(2)	-3651(1)	-1006(1)	75(1)
F(3)	5820(2)	-4175(1)	-1067(1)	45(1)
F(4)	7634(2)	-4807(1)	-879(1)	67(1)
B(1)	7001(4)	-4178(2)	-797(1)	36(1)

U(eq) is defined as 1/3 the trace of the U_{ij} tensor

Table 3. Bond lengths (Å) and angles (deg) for ab724

P(1)-N(1)	1.624(2)	P(1)-C(8)	1.792(3)
P(1)-C(2)	1.793(3)	P(1)-C(14)	1.801(3)
P(2)-C(21)	1.825(3)	P(2)-C(15)	1.833(3)
P(2)-C(14)	1.872(2)	N(1)-C(1)	1.478(3)
N(1)-H(1N)	0.80(3)	C(1)-C(1)#5	1.529(5)
C(1)-H(1A)	0.9900	C(1)-H(1B)	0.9900

C(2)-C(3)	1.388(4)	C(2)-C(7)	1.393(4)
C(3)-C(4)	1.392(4)	C(3)-H(3)	0.9500
C(4)-C(5)	1.376(5)	C(4)-H(4)	0.9500
C(5)-C(6)	1.374(5)	C(5)-H(5)	0.9500
C(6)-C(7)	1.379(4)	C(6)-H(6)	0.9500
C(7)-H(7)	0.9500	C(8)-C(13)	1.393(4)
C(8)-C(9)	1.403(4)	C(9)-C(10)	1.375(4)
C(9)-H(9)	0.9500	C(10)-C(11)	1.390(4)
C(10)-H(10)	0.9500	C(11)-C(12)	1.374(4)
C(11)-H(11)	0.9500	C(12)-C(13)	1.378(4)
C(12)-H(12)	0.9500	C(13)-H(13)	0.9500
C(14)-H(14A)	0.9900	C(14)-H(14B)	0.9900
C(15)-C(20)	1.398(4)	C(15)-C(16)	1.402(4)
C(16)-C(17)	1.376(4)	C(16)-H(16)	0.9500
C(17)-C(18)	1.387(4)	C(17)-H(17)	0.9500
C(18)-C(19)	1.382(4)	C(18)-H(18)	0.9500
C(19)-C(20)	1.380(4)	C(19)-H(19)	0.9500
C(20)-H(20)	0.9500	C(21)-C(26)	1.394(4)
C(21)-C(22)	1.401(4)	C(22)-C(23)	1.375(4)
C(22)-H(22)	0.9500	C(23)-C(24)	1.378(4)
C(23)-H(23)	0.9500	C(24)-C(25)	1.381(4)
C(24)-H(24)	0.9500	C(25)-C(26)	1.376(4)
C(25)-H(25)	0.9500	C(26)-H(26)	0.9500
F(1)-B(1)	1.386(4)	F(2)-B(1)	1.384(4)
F(3)-B(1)	1.389(4)	F(4)-B(1)	1.381(4)
N(1)-P(1)-C(8)	112.5(1)	N(1)-P(1)-C(2)	106.8(1)
C(8)-P(1)-C(2)	109.9(1)	N(1)-P(1)-C(14)	111.3(1)
C(8)-P(1)-C(14)	108.8(1)	C(2)-P(1)-C(14)	107.4(1)
C(21)-P(2)-C(15)	100.3(1)	C(21)-P(2)-C(14)	102.4(1)
C(15)-P(2)-C(14)	100.6(1)	C(1)-N(1)-P(1)	123.2(2)
C(1)-N(1)-H(1N)	113(2)	P(1)-N(1)-H(1N)	121(2)
N(1)-C(1)-C(1)#5	111.4(3)	N(1)-C(1)-H(1A)	109.4
C(1)#5-C(1)-H(1A)	109.4	N(1)-C(1)-H(1B)	109.4
C(1)#5-C(1)-H(1B)	109.4	H(1A)-C(1)-H(1B)	108.0
C(3)-C(2)-C(7)	120.4(3)	C(3)-C(2)-P(1)	121.0(2)
C(7)-C(2)-P(1)	117.7(2)	C(2)-C(3)-C(4)	119.1(3)
C(2)-C(3)-H(3)	120.5	C(4)-C(3)-H(3)	120.5
C(5)-C(4)-C(3)	120.0(3)	C(5)-C(4)-H(4)	120.0
C(3)-C(4)-H(4)	120.0	C(6)-C(5)-C(4)	120.9(3)
C(6)-C(5)-H(5)	119.5	C(4)-C(5)-H(5)	119.5
C(5)-C(6)-C(7)	119.9(3)	C(5)-C(6)-H(6)	120.0
C(7)-C(6)-H(6)	120.0	C(6)-C(7)-C(2)	119.7(3)
C(6)-C(7)-H(7)	120.2	C(2)-C(7)-H(7)	120.2
C(13)-C(8)-C(9)	119.6(2)	C(13)-C(8)-P(1)	122.5(2)
C(9)-C(8)-P(1)	117.8(2)	C(10)-C(9)-C(8)	119.8(3)
C(10)-C(9)-H(9)	120.1	C(8)-C(9)-H(9)	120.1
C(9)-C(10)-C(11)	119.9(3)	C(9)-C(10)-H(10)	120.1
C(11)-C(10)-H(10)	120.1	C(12)-C(11)-C(10)	120.5(3)
C(12)-C(11)-H(11)	119.8	C(10)-C(11)-H(11)	119.8
C(11)-C(12)-C(13)	120.4(3)	C(11)-C(12)-H(12)	119.8
C(13)-C(12)-H(12)	119.8	C(12)-C(13)-C(8)	119.8(3)
C(12)-C(13)-H(13)	120.1	C(8)-C(13)-H(13)	120.1
P(1)-C(14)-P(2)	112.2(1)	P(1)-C(14)-H(14A)	109.2
P(2)-C(14)-H(14A)	109.2	P(1)-C(14)-H(14B)	109.2
P(2)-C(14)-H(14B)	109.2	H(14A)-C(14)-H(14B)	107.9
C(20)-C(15)-C(16)	118.1(2)	C(20)-C(15)-P(2)	121.8(2)
C(16)-C(15)-P(2)	119.7(2)	C(17)-C(16)-C(15)	121.1(3)
C(17)-C(16)-H(16)	119.5	C(15)-C(16)-H(16)	119.5
C(16)-C(17)-C(18)	119.9(3)	C(16)-C(17)-H(17)	120.1
C(18)-C(17)-H(17)	120.1	C(19)-C(18)-C(17)	120.0(3)
C(19)-C(18)-H(18)	120.0	C(17)-C(18)-H(18)	120.0
C(20)-C(19)-C(18)	120.2(3)	C(20)-C(19)-H(19)	119.9

ANNEXE

C(18)-C(19)-H(19)	119.9	C(19)-C(20)-C(15)	120.8(3)
C(19)-C(20)-H(20)	119.6	C(15)-C(20)-H(20)	119.6
C(26)-C(21)-C(22)	118.2(3)	C(26)-C(21)-P(2)	117.4(2)
C(22)-C(21)-P(2)	124.0(2)	C(23)-C(22)-C(21)	120.3(2)
C(23)-C(22)-H(22)	119.9	C(21)-C(22)-H(22)	119.9
C(22)-C(23)-C(24)	120.9(3)	C(22)-C(23)-H(23)	119.5
C(24)-C(23)-H(23)	119.5	C(23)-C(24)-C(25)	119.4(3)
C(23)-C(24)-H(24)	120.3	C(25)-C(24)-H(24)	120.3
C(26)-C(25)-C(24)	120.3(3)	C(26)-C(25)-H(25)	119.9
C(24)-C(25)-H(25)	119.9	C(25)-C(26)-C(21)	120.9(3)
C(25)-C(26)-H(26)	119.5	C(21)-C(26)-H(26)	119.5
F(4)-B(1)-F(2)	107.8(3)	F(4)-B(1)-F(1)	111.0(3)
F(2)-B(1)-F(1)	108.8(3)	F(4)-B(1)-F(3)	110.3(3)
F(2)-B(1)-F(3)	108.6(3)	F(1)-B(1)-F(3)	110.2(3)

Estimated standard deviations are given in the parenthesis.

Symmetry operators ::

- 1: x, y, z 2: -x+1/2, -y, z+1/2 3: x+1/2, -y+1/2, -z
4: -x, y+1/2, -z+1/2 5: -x, -y, -z 6: x-1/2, y, -z-1/2
7: -x-1/2, y-1/2, z 8: x, -y-1/2, z-1/2

Table 4. Anisotropic displacement parameters (Å² x 10³) for ab724

atom	U11	U22	U33	U23	U13	U12
P(1)	25(1)	23(1)	22(1)	1(1)	-1(1)	-1(1)
P(2)	30(1)	25(1)	23(1)	-1(1)	-2(1)	-1(1)
N(1)	23(1)	32(2)	28(1)	2(1)	-2(1)	-1(1)
C(1)	32(2)	26(2)	31(1)	2(1)	-7(1)	3(1)
C(2)	28(2)	25(2)	24(1)	-2(1)	-1(1)	-8(1)
C(3)	40(2)	35(2)	34(2)	-4(1)	4(1)	-8(2)
C(4)	65(2)	45(2)	32(2)	-8(2)	18(2)	-21(2)
C(5)	84(3)	43(2)	25(2)	5(2)	-2(2)	-26(2)
C(6)	64(2)	37(2)	34(2)	10(1)	-14(2)	-10(2)
C(7)	38(2)	32(2)	30(2)	3(1)	-6(1)	-7(1)
C(8)	27(2)	23(2)	22(1)	2(1)	-3(1)	3(1)
C(9)	30(2)	29(2)	29(1)	1(1)	-5(1)	-1(1)
C(10)	41(2)	26(2)	33(2)	-4(1)	-12(1)	-2(1)
C(11)	49(2)	32(2)	26(2)	-7(1)	-5(1)	11(2)
C(12)	39(2)	40(2)	29(2)	-5(1)	2(1)	2(2)
C(13)	35(2)	30(2)	26(1)	1(1)	-2(1)	-3(1)
C(14)	26(2)	21(2)	27(1)	-1(1)	1(1)	0(1)
C(15)	31(2)	27(2)	21(1)	-2(1)	-3(1)	-2(1)
C(16)	33(2)	29(2)	28(1)	-3(1)	-3(1)	2(1)
C(17)	29(2)	43(2)	33(2)	-4(1)	0(1)	-1(2)
C(18)	35(2)	42(2)	33(2)	-3(1)	-3(1)	-13(2)
C(19)	44(2)	27(2)	35(2)	-4(1)	-3(1)	-7(2)
C(20)	33(2)	28(2)	34(2)	-3(1)	-4(1)	1(1)
C(21)	27(2)	24(2)	25(1)	-4(1)	-2(1)	-4(1)
C(22)	29(2)	29(2)	27(1)	-1(1)	2(1)	-1(1)
C(23)	32(2)	32(2)	32(2)	6(1)	-4(1)	-1(1)
C(24)	33(2)	38(2)	41(2)	3(1)	-2(1)	6(2)
C(25)	34(2)	51(2)	34(2)	-4(1)	6(1)	10(2)
C(26)	34(2)	39(2)	27(1)	3(1)	0(1)	2(1)
F(1)	67(1)	87(2)	34(1)	2(1)	-4(1)	16(1)
F(2)	82(2)	69(2)	73(1)	-11(1)	15(1)	-43(1)
F(3)	36(1)	50(1)	48(1)	-1(1)	-6(1)	6(1)
F(4)	52(1)	45(1)	104(2)	-27(1)	-29(1)	16(1)
B(1)	38(2)	31(2)	40(2)	-4(2)	1(2)	-1(2)

The anisotropic displacement factor exponent takes the form
2 pi² [h²a²*2U(11) +...+ 2hka*b*U(12)]

Table 5. Hydrogen Coordinates (Å x 10⁴) and equivalent isotropic displacement parameters (Å² x 10³) for ab724

atom	x	y	z	U(eq)
H(1N)	5260(30)	240(20)	-870(10)	41
H(1A)	5292	-651	-265	36
H(1B)	3858	-414	-97	36
H(3)	5079	264	-1782.9999	44
H(4)	5161	632	-2685	57
H(5)	3640	1423	-3007	61
H(6)	2098	1904	-2437	54
H(7)	2006	1556	-1537	40
H(9)	4240	1834	-656	35
H(10)	3714	2703	-36	40
H(11)	1935	2557	536	43
H(12)	660	1560	479	43
H(13)	1120	702	-158	37
H(14A)	1097	127	-980	30
H(14B)	1969	-453	-688	30
H(16)	-699	-364	-1549	36
H(17)	-2570	-1037	-1584	42
H(18)	-2424	-2255	-1659.9999	44
H(19)	-396	-2794	-1687	43
H(20)	1483	-2126	-1637	38
H(22)	2917	-1465.0001	-696	34
H(23)	4380	-2377	-596	38
H(24)	5633	-2753	-1319	45
H(25)	5453	-2189	-2149	48
H(26)	4034	-1257	-2254	40

Table 1. Crystal data for **44**

Compound	ab982
Molecular formula	C ₅₂ H ₄₈ N ₂ P ₄ Rh, 4(CH ₂ Cl ₂),Cl
Molecular weight	1302.87
Crystal habit	Yellow Plate
Crystal dimensions(mm)	0.22x0.10x0.02
Crystal system	monoclinic
Space group	P ₂ /c
a(Å)	11.715(1)
b(Å)	21.218(1)
c(Å)	23.598(1)
α(°)	90.00
β(°)	91.563(1)

ANNEXE

$\gamma(^{\circ})$	90.00
$V(\text{\AA}^3)$	5863.5(6)
Z	4
$d(\text{g}\cdot\text{cm}^{-3})$	1.476
F(000)	2656
$\mu(\text{cm}^{-1})$	0.849
Absorption corrections	multi-scan ; 0.8352 min, 0.9832 max
Diffractometer	KappaCCD
X-ray source	MoK α
$\lambda(\text{\AA})$	0.71069
Monochromator	graphite
T (K)	150.0(1)
Scan mode	phi and omega scans
Maximum θ	27.46
HKL ranges	-15 15 ; 0 27 ; 0 30
Reflections measured	13346
Unique data	13346
Rint	0.0329
Reflections used	10863
Criterion	$I > 2\sigma(I)$
Refinement type	Fsqd
Hydrogen atoms	constr
Parameters refined	622
Reflections / parameter	17
wR2	0.0993
R1	0.0376
Weights a, b	0.0402 ; 7.7966
GoF	1.053
difference peak / hole ($\text{e}\cdot\text{\AA}^{-3}$)	0.910(0.076) / -0.820(0.076)

ANNEXE

Table 2. Atomic Coordinates ($\text{\AA} \times 10^4$) and equivalent isotropic displacement parameters ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) for ab982

atom	x	y	z	U(eq)
Rh(1)	4675(1)	614(1)	2611(1)	18(1)
P(1)	3436(1)	1938(1)	2650(1)	21(1)
P(2)	5638(1)	1413(1)	2279(1)	19(1)
P(3)	4048(1)	-722(1)	3105(1)	21(1)
P(4)	5777(1)	-169(1)	2367(1)	20(1)
N(1)	3451(2)	1235(1)	2898(1)	22(1)
N(2)	3575(2)	-25(1)	2985(1)	24(1)
C(1)	2422(2)	912(1)	3097(1)	27(1)
C(2)	2786(2)	293(1)	3369(1)	29(1)
C(3)	2779(2)	2500(1)	3115(1)	25(1)
C(4)	3423(3)	2808(1)	3540(1)	32(1)
C(5)	2856(3)	3192(1)	3923(1)	41(1)
C(6)	1689(3)	3266(1)	3886(1)	42(1)
C(7)	1058(3)	2971(1)	3463(1)	39(1)
C(8)	1603(2)	2591(1)	3073(1)	31(1)
C(9)	2681(2)	2045(1)	1976(1)	25(1)
C(10)	2578(2)	2643(1)	1737(1)	32(1)
C(11)	2000(3)	2728(2)	1223(1)	39(1)
C(12)	1509(3)	2218(2)	946(1)	42(1)
C(13)	1597(3)	1626(2)	1182(1)	44(1)
C(14)	2188(3)	1538(1)	1694(1)	35(1)
C(15)	4917(2)	2135(1)	2552(1)	22(1)
C(16)	7127(2)	1515(1)	2505(1)	23(1)
C(17)	7414(2)	1750(1)	3042(1)	29(1)
C(18)	8542(3)	1722(1)	3250(1)	37(1)
C(19)	9370(3)	1459(1)	2930(2)	41(1)
C(20)	9112(3)	1240(1)	2393(2)	41(1)
C(21)	7993(2)	1267(1)	2177(1)	31(1)
C(22)	5635(2)	1568(1)	1515(1)	23(1)
C(23)	6349(2)	2010(1)	1272(1)	28(1)
C(24)	6301(3)	2110(1)	689(1)	36(1)
C(25)	5522(3)	1786(1)	348(1)	39(1)
C(26)	4777(3)	1358(1)	594(1)	38(1)
C(27)	4847(3)	1241(1)	1170(1)	30(1)
C(28)	4917(2)	-827(1)	3745(1)	25(1)
C(29)	5304(2)	-304(1)	4045(1)	31(1)
C(30)	5962(3)	-387(2)	4543(1)	41(1)
C(31)	6222(3)	-984(2)	4735(1)	44(1)
C(32)	5847(3)	-1507(2)	4435(1)	38(1)
C(33)	5189(2)	-1431(1)	3941(1)	31(1)
C(34)	2910(2)	-1290(1)	3176(1)	23(1)
C(35)	2388(2)	-1334(1)	3702(1)	28(1)
C(36)	1449(3)	-1723(1)	3767(1)	34(1)
C(37)	1029(2)	-2072(1)	3314(1)	35(1)
C(38)	1544(2)	-2031(1)	2794(1)	32(1)
C(39)	2478(2)	-1639(1)	2721(1)	27(1)
C(40)	4931(2)	-901(1)	2510(1)	22(1)
C(41)	7117(2)	-324(1)	2756(1)	24(1)
C(42)	7823(2)	-828(1)	2615(1)	31(1)
C(43)	8840(3)	-926(1)	2914(1)	38(1)
C(44)	9163(3)	-529(2)	3353(1)	40(1)
C(45)	8471(3)	-34(1)	3499(1)	37(1)
C(46)	7445(2)	70(1)	3201(1)	28(1)
C(47)	6168(2)	-257(1)	1627(1)	25(1)
C(48)	5329(3)	-391(1)	1219(1)	30(1)
C(49)	5567(3)	-366(1)	650(1)	40(1)
C(50)	6643(3)	-203(1)	473(1)	44(1)
C(51)	7497(3)	-77(1)	876(1)	42(1)

C(52)	7268(3)	-106(1)	1452(1)	31(1)
C1(1)	6487(1)	3206(1)	3727(1)	26(1)
C1(2)	5192(1)	1463(1)	4022(1)	43(1)
C1(3)	7319(1)	1250(1)	4675(1)	56(1)
C(53)	6205(3)	1789(1)	4506(1)	42(1)
C1(4)	9229(1)	4659(1)	3048(1)	89(1)
C1(5)	7804(1)	5004(1)	3993(1)	54(1)
C(54)	7869(3)	4632(2)	3325(1)	44(1)
C1(6)	8985(1)	2787(1)	4810(1)	59(1)
C1(7)	9659(1)	4100(1)	4997(1)	59(1)
C(55)	8536(4)	3580(2)	4803(2)	69(1)

U(eq) is defined as 1/3 the trace of the U_{ij} tensor.

ANNEXE

Table 3. Bond lengths (Å) and angles (deg) for ab982

Rh(1)-N(1)	2.075(2)	Rh(1)-N(2)	2.082(2)	C(54)-H(54B)	0.9900	Cl(6)-C(55)	1.763(4)
Rh(1)-P(4)	2.1896(6)	Rh(1)-P(2)	2.1935(6)	Cl(7)-C(55)	1.767(4)	C(55)-H(55A)	0.9900
P(1)-N(1)	1.604(2)	P(1)-C(15)	1.805(3)	C(55)-H(55B)	0.9900		
P(1)-C(3)	1.806(3)	P(1)-C(9)	1.812(3)	N(1)-Rh(1)-N(2)	80.39(8)	N(1)-Rh(1)-P(4)	170.04(6)
P(2)-C(16)	1.824(3)	P(2)-C(22)	1.831(3)	N(2)-Rh(1)-P(4)	89.66(6)	N(1)-Rh(1)-P(2)	89.55(6)
P(2)-C(15)	1.873(2)	P(3)-N(2)	1.603(2)	N(2)-Rh(1)-P(2)	169.89(6)	P(4)-Rh(1)-P(2)	100.40(2)
P(3)-C(40)	1.805(3)	P(3)-C(34)	1.808(3)	N(1)-P(1)-C(15)	105.1(1)	N(1)-P(1)-C(3)	113.2(1)
P(3)-C(28)	1.812(3)	P(4)-C(41)	1.827(3)	C(15)-P(1)-C(3)	110.6(1)	N(1)-P(1)-C(9)	116.0(1)
P(4)-C(47)	1.828(3)	P(4)-C(40)	1.879(2)	C(15)-P(1)-C(9)	107.9(1)	C(3)-P(1)-C(9)	104.1(1)
N(1)-C(1)	1.475(3)	N(2)-C(2)	1.474(3)	C(16)-P(2)-C(22)	104.0(1)	C(16)-P(2)-C(15)	103.8(1)
C(1)-C(2)	1.517(4)	C(1)-H(1A)	0.9900	C(22)-P(2)-C(15)	101.8(1)	C(16)-P(2)-Rh(1)	118.98(8)
C(1)-H(1B)	0.9900	C(2)-H(2A)	0.9900	C(22)-P(2)-Rh(1)	120.2(1)	C(15)-P(2)-Rh(1)	105.57(8)
C(2)-H(2B)	0.9900	C(3)-C(8)	1.392(4)	N(2)-P(3)-C(40)	105.1(1)	N(2)-P(3)-C(34)	112.3(1)
C(3)-C(4)	1.400(4)	C(4)-C(5)	1.399(4)	C(40)-P(3)-C(34)	111.8(1)	N(2)-P(3)-C(28)	116.3(1)
C(4)-H(4)	0.9500	C(5)-C(6)	1.377(5)	C(40)-P(3)-C(28)	107.6(1)	C(34)-P(3)-C(28)	103.9(1)
C(5)-H(5)	0.9500	C(6)-C(7)	1.376(5)	C(41)-P(4)-C(47)	103.1(1)	C(41)-P(4)-C(40)	102.2(1)
C(6)-H(6)	0.9500	C(7)-C(8)	1.391(4)	C(47)-P(4)-C(40)	103.6(1)	C(41)-P(4)-Rh(1)	120.6(1)
C(7)-H(7)	0.9500	C(8)-H(8)	0.9500	C(47)-P(4)-Rh(1)	119.54(8)	C(40)-P(4)-Rh(1)	105.21(8)
C(9)-C(14)	1.384(4)	C(9)-C(10)	1.391(4)	C(1)-N(1)-P(1)	123.2(2)	C(1)-N(1)-Rh(1)	112.8(2)
C(10)-C(11)	1.385(4)	C(10)-H(10)	0.9500	P(1)-N(1)-Rh(1)	118.2(1)	C(2)-N(2)-P(2)	122.2(2)
C(11)-C(12)	1.381(5)	C(11)-H(11)	0.9500	C(2)-N(2)-Rh(1)	111.7(2)	P(3)-N(2)-Rh(1)	117.4(1)
C(12)-C(13)	1.378(5)	C(12)-H(12)	0.9500	N(1)-C(1)-C(2)	108.3(2)	N(1)-C(1)-H(1A)	110.0
C(13)-C(14)	1.389(4)	C(13)-H(13)	0.9500	C(2)-C(1)-H(1A)	110.0	N(1)-C(1)-H(1B)	110.0
C(14)-H(14)	0.9500	C(15)-H(15A)	0.9900	C(2)-C(1)-H(1B)	110.0	H(1A)-C(1)-H(1B)	108.4
C(15)-H(15B)	0.9900	C(16)-C(17)	1.394(4)	N(2)-C(2)-C(1)	108.1(2)	N(2)-C(2)-H(2A)	110.1
C(16)-C(21)	1.395(4)	C(17)-C(18)	1.399(4)	C(1)-C(2)-H(2A)	110.1	N(2)-C(2)-H(2B)	110.1
C(17)-H(17)	0.9500	C(18)-C(19)	1.365(5)	C(1)-C(2)-H(2B)	110.1	H(2A)-C(2)-H(2B)	108.4
C(18)-H(18)	0.9500	C(19)-C(20)	1.376(5)	C(8)-C(3)-C(4)	119.9(2)	C(8)-C(3)-P(1)	119.1(2)
C(19)-H(19)	0.9500	C(20)-C(21)	1.395(4)	C(4)-C(3)-P(1)	120.9(2)	C(5)-C(4)-C(3)	118.7(3)
C(20)-H(20)	0.9500	C(21)-H(21)	0.9500	C(5)-C(4)-H(4)	120.7	C(3)-C(4)-H(4)	120.7
C(22)-C(23)	1.392(4)	C(22)-C(27)	1.397(4)	C(6)-C(5)-C(4)	120.9(3)	C(6)-C(5)-H(5)	119.6
C(23)-C(24)	1.392(4)	C(23)-H(23)	0.9500	C(4)-C(5)-H(5)	119.6	C(7)-C(6)-C(5)	120.5(3)
C(24)-C(25)	1.383(4)	C(24)-H(24)	0.9500	C(7)-C(6)-H(6)	119.8	C(5)-C(6)-H(6)	119.8
C(25)-C(26)	1.396(4)	C(25)-H(25)	0.9500	C(6)-C(7)-C(8)	119.7(3)	C(6)-C(7)-H(7)	120.2
C(26)-C(27)	1.382(4)	C(26)-H(26)	0.9500	C(8)-C(7)-H(7)	120.2	C(7)-C(8)-C(3)	120.4(3)
C(27)-H(27)	0.9500	C(28)-C(29)	1.385(4)	C(7)-C(8)-H(8)	119.8	C(3)-C(8)-H(8)	119.8
C(28)-C(33)	1.397(4)	C(29)-C(30)	1.398(4)	C(14)-C(9)-C(10)	118.9(2)	C(14)-C(9)-P(1)	120.8(2)
C(29)-H(29)	0.9500	C(30)-C(31)	1.377(5)	C(10)-C(9)-P(1)	120.3(2)	C(11)-C(10)-C(9)	120.6(3)
C(30)-H(30)	0.9500	C(31)-C(32)	1.381(5)	C(11)-C(10)-H(10)	119.7	C(9)-C(10)-H(10)	119.7
C(31)-H(31)	0.9500	C(32)-C(33)	1.390(4)	C(12)-C(11)-C(10)	120.0(3)	C(12)-C(11)-H(11)	120.0
C(32)-H(32)	0.9500	C(33)-H(33)	0.9500	C(10)-C(11)-H(11)	120.0	C(13)-C(12)-C(11)	119.9(3)
C(34)-C(39)	1.389(4)	C(34)-C(35)	1.403(4)	C(13)-C(12)-H(12)	120.1	C(11)-C(12)-H(12)	120.1
C(35)-C(36)	1.388(4)	C(35)-H(35)	0.9500	C(12)-C(13)-C(14)	120.2(3)	C(12)-C(13)-H(13)	119.9
C(36)-C(37)	1.380(4)	C(36)-H(36)	0.9500	C(14)-C(13)-H(13)	119.9	C(9)-C(14)-C(13)	120.4(3)
C(37)-C(38)	1.385(4)	C(37)-H(37)	0.9500	C(9)-C(14)-H(14)	119.8	C(13)-C(14)-H(14)	119.8
C(38)-C(39)	1.388(4)	C(38)-H(38)	0.9500	P(1)-C(15)-P(2)	107.4(1)	P(1)-C(15)-H(15A)	110.2
C(39)-H(39)	0.9500	C(40)-H(40A)	0.9900	P(2)-C(15)-H(15A)	110.2	P(1)-C(15)-H(15B)	110.2
C(40)-H(40B)	0.9900	C(41)-C(46)	1.388(4)	P(2)-C(15)-H(15B)	110.2	H(15A)-C(15)-H(15B)	108.5
C(41)-C(42)	1.397(4)	C(42)-C(43)	1.383(4)	C(17)-C(16)-C(21)	118.5(2)	C(17)-C(16)-P(2)	120.9(2)
C(42)-H(42)	0.9500	C(43)-C(44)	1.380(5)	C(21)-C(16)-P(2)	119.8(2)	C(16)-C(17)-C(18)	120.4(3)
C(43)-H(43)	0.9500	C(44)-C(45)	1.377(4)	C(16)-C(17)-H(17)	119.8	C(18)-C(17)-H(17)	119.8
C(44)-H(44)	0.9500	C(45)-C(46)	1.393(4)	C(19)-C(18)-C(17)	120.1(3)	C(19)-C(18)-H(18)	120.0
C(45)-H(45)	0.9500	C(46)-H(46)	0.9500	C(17)-C(18)-H(18)	120.0	C(18)-C(19)-C(20)	120.5(3)
C(47)-C(48)	1.385(4)	C(47)-C(52)	1.400(4)	C(18)-C(19)-H(19)	119.8	C(20)-C(19)-H(19)	119.8
C(48)-C(49)	1.381(4)	C(48)-H(48)	0.9500	C(19)-C(20)-C(21)	120.1(3)	C(19)-C(20)-H(20)	119.9
C(49)-C(50)	1.383(5)	C(49)-H(49)	0.9500	C(21)-C(20)-H(20)	119.9	C(20)-C(21)-C(16)	120.3(3)
C(50)-C(51)	1.388(5)	C(50)-H(50)	0.9500	C(20)-C(21)-H(21)	119.8	C(16)-C(21)-H(21)	119.8
C(51)-C(52)	1.394(4)	C(51)-H(51)	0.9500	C(23)-C(22)-C(27)	119.3(2)	C(23)-C(22)-P(2)	122.8(2)
C(52)-H(52)	0.9500	Cl(2)-C(53)	1.766(3)	C(27)-C(22)-P(2)	117.9(2)	C(22)-C(23)-C(24)	120.1(3)
Cl(3)-C(53)	1.772(4)	C(53)-H(53A)	0.9900	C(22)-C(23)-H(23)	119.9	C(24)-C(23)-H(23)	119.9
C(53)-H(53B)	0.9900	Cl(4)-C(54)	1.740(4)	C(25)-C(24)-C(23)	120.4(3)	C(25)-C(24)-H(24)	119.8
Cl(5)-C(54)	1.768(3)	C(54)-H(54A)	0.9900	C(23)-C(24)-H(24)	119.8	C(24)-C(25)-C(26)	119.5(3)

ANNEXE

C(24)-C(25)-H(25)	120.3	C(26)-C(25)-H(25)	120.3	P(4)	18(1)	16(1)	25(1)	0(1)	4(1)	1(1)
C(27)-C(26)-C(25)	120.3(3)	C(27)-C(26)-H(26)	119.8	N(1)	17(1)	19(1)	30(1)	-1(1)	6(1)	4(1)
C(25)-C(26)-H(26)	119.8	C(26)-C(27)-C(22)	120.3(3)	N(2)	22(1)	19(1)	32(1)	3(1)	9(1)	-1(1)
C(26)-C(27)-H(27)	119.9	C(22)-C(27)-H(27)	119.9	C(1)	18(1)	24(1)	39(2)	-1(1)	7(1)	1(1)
C(29)-C(28)-C(33)	119.8(3)	C(29)-C(28)-P(3)	119.9(2)	C(2)	27(2)	24(1)	36(1)	2(1)	13(1)	2(1)
C(33)-C(28)-P(3)	120.4(2)	C(28)-C(29)-C(30)	119.7(3)	C(3)	27(1)	17(1)	31(1)	0(1)	7(1)	2(1)
C(28)-C(29)-H(29)	120.2	C(30)-C(29)-H(29)	120.2	C(4)	26(2)	29(1)	40(2)	-7(1)	3(1)	2(1)
C(31)-C(30)-C(29)	120.2(3)	C(31)-C(30)-H(30)	119.9	C(5)	46(2)	34(2)	43(2)	-14(1)	7(1)	-2(1)
C(29)-C(30)-H(30)	119.9	C(30)-C(31)-C(32)	120.4(3)	C(6)	45(2)	32(2)	51(2)	-11(1)	22(2)	1(1)
C(30)-C(31)-H(31)	119.8	C(32)-C(31)-H(31)	119.8	C(7)	26(2)	32(2)	60(2)	-7(1)	16(1)	2(1)
C(31)-C(32)-C(33)	119.9(3)	C(31)-C(32)-H(32)	120.1	C(8)	25(1)	23(1)	46(2)	-4(1)	5(1)	-2(1)
C(33)-C(32)-H(32)	120.1	C(32)-C(33)-C(28)	120.0(3)	C(9)	19(1)	26(1)	30(1)	-1(1)	2(1)	3(1)
C(32)-C(33)-H(33)	120.0	C(28)-C(33)-H(33)	120.0	C(10)	28(2)	28(1)	39(2)	2(1)	0(1)	0(1)
C(39)-C(34)-C(35)	119.4(2)	C(39)-C(34)-P(3)	122.5(2)	C(11)	36(2)	41(2)	41(2)	13(1)	0(1)	6(1)
C(35)-C(34)-P(3)	117.9(2)	C(36)-C(35)-C(34)	120.2(3)	C(12)	35(2)	58(2)	33(2)	2(1)	-5(1)	6(2)
C(36)-C(35)-H(35)	119.9	C(34)-C(35)-H(35)	119.9	C(13)	45(2)	42(2)	44(2)	-9(1)	-14(2)	3(1)
C(37)-C(36)-C(35)	120.0(3)	C(37)-C(36)-H(36)	120.0	C(14)	38(2)	27(1)	39(2)	-4(1)	-7(1)	-1(1)
C(35)-C(36)-H(36)	120.0	C(36)-C(37)-C(38)	119.9(3)	C(15)	20(1)	18(1)	28(1)	-1(1)	1(1)	1(1)
C(36)-C(37)-H(37)	120.1	C(38)-C(37)-H(37)	120.1	C(16)	19(1)	16(1)	33(1)	4(1)	2(1)	0(1)
C(37)-C(38)-C(39)	120.8(3)	C(37)-C(38)-H(38)	119.6	C(17)	24(1)	29(1)	35(1)	2(1)	0(1)	-2(1)
C(39)-C(38)-H(38)	119.6	C(38)-C(39)-C(34)	119.7(3)	C(18)	29(2)	36(2)	46(2)	5(1)	-11(1)	-7(1)
C(38)-C(39)-H(39)	120.1	C(34)-C(39)-H(39)	120.1	C(19)	18(1)	31(2)	75(2)	9(2)	-9(1)	-2(1)
P(3)-C(40)-P(4)	106.4(1)	P(3)-C(40)-H(40A)	110.5	C(20)	20(2)	30(2)	72(2)	3(1)	9(1)	4(1)
P(4)-C(40)-H(40A)	110.5	P(3)-C(40)-H(40B)	110.5	C(21)	23(1)	23(1)	48(2)	-1(1)	6(1)	-1(1)
P(4)-C(40)-H(40B)	110.5	H(40A)-C(40)-H(40B)	108.6	C(22)	25(1)	20(1)	24(1)	-1(1)	3(1)	2(1)
C(46)-C(41)-C(42)	119.1(2)	C(46)-C(41)-P(4)	119.3(2)	C(23)	30(2)	23(1)	32(1)	0(1)	2(1)	-4(1)
C(42)-C(41)-P(4)	121.6(2)	C(43)-C(42)-C(41)	120.1(3)	C(24)	48(2)	29(1)	30(1)	7(1)	8(1)	-3(1)
C(43)-C(42)-H(42)	120.0	C(41)-C(42)-H(42)	120.0	C(25)	58(2)	34(2)	27(1)	1(1)	2(1)	-2(1)
C(44)-C(43)-C(42)	120.4(3)	C(44)-C(43)-H(43)	119.8	C(26)	50(2)	35(2)	27(1)	-4(1)	-4(1)	-8(1)
C(42)-C(43)-H(43)	119.8	C(45)-C(44)-C(43)	120.1(3)	C(27)	33(2)	25(1)	30(1)	-2(1)	3(1)	-7(1)
C(45)-C(44)-H(44)	119.9	C(43)-C(44)-H(44)	119.9	C(28)	22(1)	27(1)	26(1)	1(1)	5(1)	0(1)
C(44)-C(45)-C(46)	120.0(3)	C(44)-C(45)-H(45)	120.0	C(29)	30(2)	32(2)	32(1)	-4(1)	4(1)	-5(1)
C(46)-C(45)-H(45)	120.0	C(41)-C(46)-C(45)	120.3(3)	C(30)	36(2)	50(2)	37(2)	-8(1)	0(1)	-10(1)
C(41)-C(46)-H(46)	119.8	C(45)-C(46)-H(46)	119.8	C(31)	32(2)	67(2)	33(2)	7(2)	-2(1)	-5(2)
C(48)-C(47)-C(52)	118.9(2)	C(48)-C(47)-P(4)	119.5(2)	C(32)	32(2)	44(2)	38(2)	10(1)	1(1)	4(1)
C(52)-C(47)-P(4)	121.0(2)	C(49)-C(48)-C(47)	120.6(3)	C(33)	29(2)	26(1)	38(2)	2(1)	3(1)	1(1)
C(49)-C(48)-H(48)	119.7	C(47)-C(48)-H(48)	119.7	C(34)	21(1)	16(1)	32(1)	4(1)	4(1)	2(1)
C(48)-C(49)-C(50)	120.9(3)	C(48)-C(49)-H(49)	119.6	C(35)	28(2)	23(1)	32(1)	2(1)	5(1)	0(1)
C(50)-C(49)-H(49)	119.6	C(49)-C(50)-C(51)	119.2(3)	C(36)	28(2)	29(1)	47(2)	8(1)	14(1)	3(1)
C(49)-C(50)-H(50)	120.4	C(51)-C(50)-H(50)	120.4	C(37)	21(1)	24(1)	61(2)	6(1)	7(1)	1(1)
C(50)-C(51)-C(52)	120.4(3)	C(50)-C(51)-H(51)	119.8	C(38)	24(1)	22(1)	50(2)	-3(1)	-4(1)	2(1)
C(52)-C(51)-H(51)	119.8	C(51)-C(52)-C(47)	120.0(3)	C(39)	24(1)	23(1)	33(1)	3(1)	1(1)	2(1)
C(51)-C(52)-H(52)	120.0	C(47)-C(52)-H(52)	120.0	C(40)	23(1)	18(1)	25(1)	0(1)	4(1)	1(1)
Cl(2)-C(53)-Cl(3)	111.8(2)	Cl(2)-C(53)-H(53A)	109.3	C(41)	21(1)	21(1)	30(1)	4(1)	2(1)	0(1)
Cl(3)-C(53)-H(53A)	109.3	Cl(2)-C(53)-H(53B)	109.3	C(42)	26(2)	25(1)	42(2)	0(1)	4(1)	3(1)
Cl(3)-C(53)-H(53B)	109.3	H(53A)-C(53)-H(53B)	107.9	C(43)	27(2)	30(2)	57(2)	5(1)	0(1)	9(1)
Cl(4)-C(54)-Cl(5)	112.5(2)	Cl(4)-C(54)-H(54A)	109.1	C(44)	26(2)	41(2)	51(2)	9(1)	-7(1)	2(1)
Cl(5)-C(54)-H(54A)	109.1	Cl(4)-C(54)-H(54B)	109.1	C(45)	33(2)	34(2)	42(2)	3(1)	-9(1)	-1(1)
Cl(5)-C(54)-H(54B)	109.1	H(54A)-C(54)-H(54B)	107.8	C(46)	24(1)	23(1)	35(1)	2(1)	3(1)	1(1)
Cl(6)-C(55)-Cl(7)	112.0(2)	Cl(6)-C(55)-H(55A)	109.2	C(47)	32(2)	14(1)	28(1)	0(1)	8(1)	2(1)
Cl(7)-C(55)-H(55A)	109.2	Cl(6)-C(55)-H(55B)	109.2	C(48)	35(2)	26(1)	29(1)	1(1)	5(1)	4(1)
Cl(7)-C(55)-H(55B)	109.2	H(55A)-C(55)-H(55B)	107.9	C(49)	54(2)	36(2)	29(2)	0(1)	0(1)	4(1)
				C(50)	69(2)	35(2)	28(2)	1(1)	15(2)	-1(2)
				C(51)	49(2)	33(2)	43(2)	1(1)	23(2)	-5(1)
				C(52)	36(2)	24(1)	34(1)	-1(1)	10(1)	-4(1)
				Cl(1)	30(1)	20(1)	28(1)	1(1)	1(1)	-2(1)
				Cl(2)	54(1)	37(1)	38(1)	1(1)	1(1)	-11(1)
				Cl(3)	65(1)	49(1)	55(1)	5(1)	-10(1)	-1(1)
				C(53)	58(2)	34(2)	34(2)	-3(1)	2(2)	-7(1)
				Cl(4)	63(1)	88(1)	118(1)	-20(1)	42(1)	-16(1)
				Cl(5)	74(1)	44(1)	45(1)	-2(1)	1(1)	-2(1)
				C(54)	46(2)	42(2)	44(2)	-4(1)	4(2)	-13(2)
				Cl(6)	56(1)	49(1)	72(1)	9(1)	-8(1)	4(1)
				Cl(7)	47(1)	58(1)	70(1)	-12(1)	-5(1)	2(1)

ANNEXE

C(55) 48(2) 48(2) 111(4) 9(2) -24(2) -2(2)

 The anisotropic displacement factor exponent takes the form
 $2 \pi^2 [h^2 a^{*2} U(11) + \dots + 2 h k a^* b^* U(12)]$

Table 5. Hydrogen Coordinates (Å x 10⁴) and equivalent isotropic displacement parameters (Å² x 10³) for ab982

atom	x	y	z	U(eq)
H(1A)	1884	832	2773	32
H(1B)	2032	1178	3377	32
H(2A)	3170	372	3741	35
H(2B)	2109	24	3429	35
H(4)	4228	2758	3567	38
H(5)	3282	3404	4214	49
H(6)	1316	3523	4154	51
H(7)	253	3026	3438	47
H(8)	1171	2393	2777	37
H(10)	2907	2995	1929	38
H(11)	1942	3137	1061	47
H(12)	1111	2276	594	50
H(13)	1252	1276	994	53
H(14)	2254	1127	1852	42
H(15A)	5279	2268	2917	26
H(15B)	4979	2485	2278	26
H(17)	6840	1930	3268	35
H(18)	8733	1885	3615	45
H(19)	10130	1427	3078	50
H(20)	9698	1069	2168	49
H(21)	7819	1117	1806	37
H(23)	6870	2245	1504	34
H(24)	6807	2404	524	43
H(25)	5495	1852	-50	47
H(26)	4220	1147	365	45
H(27)	4357	938	1333	35
H(29)	5123	108	3914	38
H(30)	6231	-30	4750	49
H(31)	6662	-1037	5076	53
H(32)	6039	-1918	4566	46
H(33)	4923	-1790	3736	37
H(35)	2679	-1097	4016	33
H(36)	1094	-1750	4124	41
H(37)	389	-2341	3359	42
H(38)	1254	-2273	2483	39
H(39)	2820	-1610	2362	32
H(40A)	4451	-1016	2174	26
H(40B)	5448	-1258	2603	26
H(42)	7605	-1104	2314	37
H(43)	9319	-1268	2816	45
H(44)	9864	-598	3555	48
H(45)	8693	237	3802	44
H(46)	6968	411	3303	33
H(48)	4583	-500	1333	36
H(49)	4984	-463	376	47
H(50)	6796	-178	80	52
H(51)	8242	29	759	50
H(52)	7858	-24.0000	1726	37
H(53A)	5818	1910	4858	50
H(53B)	6534	2175	4341	50
H(54A)	7633	4186	3362	53
H(54B)	7323	4840	3057	53

H(55A) 7905 3632 5070 83
 H(55B) 8240 3690 4419 83

Table 1. Crystal data for **45**

Compound	ab695
Molecular formula	C ₅₂ H ₄₈ N ₂ P ₄ Rh ₂ (CH ₂ Cl ₂),BF ₄
Molecular weight	1184.38
Crystal habit	Pale Yellow Block
Crystal dimensions(mm)	0.20x0.14x0.06
Crystal system	orthorhombic
Space group	P2 ₁ 2 ₁ 2 ₁
a(Å)	12.299(1)
b(Å)	19.674(1)
c(Å)	22.075(1)
α(°)	90.00
β(°)	90.00
γ(°)	90.00
V(Å ³)	5341.5(6)
Z	4
d(g·cm ⁻³)	1.473
F(000)	2416
μ(cm ⁻¹)	0.692
Absorption corrections	multi-scan ; 0.8739 min, 0.9596 max
Diffractometer	KappaCCD
X-ray source	MoKα
λ(Å)	0.71069
Monochromator	graphite
T (K)	150.0(1)
Scan mode	phi and omega scans
Maximum □	30.02
HKL ranges	-17 10 ; -27 26 ; -22 31
Reflections measured	36847
Unique data	15419
Rint	0.0429
Reflections used	12655

ANNEXE

Criterion	$I > 2\sigma(I)$
Refinement type	Fsqd
Hydrogen atoms	constr
Parameters refined	631
Reflections / parameter	20
wR2	0.0777
R1	0.0354
Flack's parameter	-0.045(15)
Weights a, b	0.0328 ; 0.0000
GoF	0.993
difference peak / hole ($e \text{ \AA}^{-3}$)	0.680(0.066) / -0.679(0.066)
Table 2. Atomic Coordinates ($A \times 10^4$) and equivalent isotropic displacement parameters ($A^2 \times 10^3$) for ab695	

atom	x	y	z	U(eq)
Rh(1)	7571(1)	4809(1)	2526(1)	17(1)
P(1)	7834(1)	4170(1)	3838(1)	20(1)
P(2)	7820(1)	5529(1)	3273(1)	19(1)
P(3)	6956(1)	4169(1)	1253(1)	20(1)
P(4)	7645(1)	5504(1)	1752(1)	21(1)
N(1)	7443(2)	4020(1)	3157(1)	21(1)
N(2)	7336(2)	3992(1)	1933(1)	20(1)
C(1)	7536(2)	3345(1)	2866(1)	24(1)
C(2)	6965(2)	3378(1)	2256(1)	25(1)
C(3)	9273(2)	4104(1)	3995(1)	24(1)
C(4)	10006(2)	4034(1)	3523(1)	32(1)
C(5)	11120(2)	4016(2)	3648(1)	42(1)
C(6)	11483(2)	4080(1)	4237(1)	42(1)
C(7)	10758(2)	4144(1)	4710(1)	41(1)
C(8)	9647(2)	4151(1)	4585(1)	33(1)
C(9)	7212(2)	3608(1)	4389(1)	25(1)
C(10)	6260(2)	3783(1)	4694(1)	29(1)
C(11)	5767(2)	3319(1)	5081(1)	33(1)
C(12)	6221(3)	2684(1)	5165(1)	38(1)
C(13)	7168(3)	2504(1)	4868(1)	36(1)
C(14)	7666(2)	2967(1)	4481(1)	29(1)
C(15)	7449(2)	5041(1)	3973(1)	22(1)
C(16)	9186(2)	5831(1)	3458(1)	23(1)
C(17)	10044(2)	5667(1)	3076(1)	31(1)
C(18)	11094(2)	5876(2)	3213(1)	43(1)
C(19)	11290(3)	6241(2)	3733(1)	46(1)
C(20)	10437(2)	6414(2)	4117(1)	41(1)
C(21)	9394(2)	6217(1)	3977(1)	31(1)
C(22)	6999(2)	6303(1)	3333(1)	22(1)
C(23)	7449(2)	6933(1)	3190(1)	28(1)
C(24)	6811(2)	7511(1)	3166(1)	35(1)
C(25)	5702(2)	7459(1)	3283(1)	37(1)
C(26)	5246(2)	6839(1)	3428(1)	34(1)
C(27)	5888(2)	6266(1)	3454(1)	29(1)
C(28)	7276(2)	3524(1)	697(1)	22(1)
C(29)	8187(2)	3568(1)	322(1)	30(1)
C(30)	8424(3)	3046(2)	-80(1)	39(1)
C(31)	7763(3)	2480(1)	-113(1)	41(1)

C(32)	6864(3)	2430(1)	255(1)	40(1)
C(33)	6626(2)	2950(1)	660(1)	32(1)
C(34)	5514(2)	4311(1)	1158(1)	23(1)
C(35)	4862(2)	4423(1)	1659(1)	29(1)
C(36)	3753(2)	4520(2)	1590(1)	39(1)
C(37)	3288(2)	4499(1)	1017(1)	37(1)
C(38)	3924(2)	4394(1)	511(1)	37(1)
C(39)	5038(2)	4297(1)	581(1)	29(1)
C(40)	7667(2)	4941(1)	1063(1)	23(1)
C(41)	6514(2)	6068(1)	1577(1)	27(1)
C(42)	6526(2)	6502(1)	1072(1)	35(1)
C(43)	5636(3)	6907(2)	945(1)	44(1)
C(44)	4730(3)	6886(2)	1317(1)	52(1)
C(45)	4705(3)	6466(2)	1815(1)	46(1)
C(46)	5597(2)	6061(1)	1945(1)	34(1)
C(47)	8855(2)	6030(1)	1636(1)	26(1)
C(48)	8841(3)	6729(1)	1775(1)	36(1)
C(49)	9818(3)	7091(2)	1759(1)	49(1)
C(50)	10783(3)	6782(2)	1612(1)	51(1)
C(51)	10799(3)	6103(2)	1469(1)	47(1)
C(52)	9837(2)	5729(1)	1489(1)	36(1)
Cl(1)	3703(1)	4973(1)	3170(1)	53(1)
Cl(2)	4086(1)	3515(1)	3166(1)	66(1)
C(53)	4517(3)	4311(2)	3435(1)	51(1)
Cl(3)	-211(1)	2842(1)	1727(1)	71(1)
Cl(4)	1129(1)	4009(1)	2051(1)	62(1)
C(54)	21(3)	3712(2)	1640(2)	53(1)
F(1)	6568(2)	733(1)	251(1)	83(1)
F(2)	4904(2)	319(1)	426(1)	57(1)
F(3)	6238(2)	-368(1)	87(1)	58(1)
F(4)	5507(2)	427(1)	-525(1)	75(1)
B(1)	5802(3)	283(2)	60(1)	31(1)

U(eq) is defined as 1/3 the trace of the U_{ij} tensor.

Table 3. Bond lengths (A) and angles (deg) for ab695

Rh(1)-N(1)	2.091(2)	Rh(1)-N(2)	2.095(2)
Rh(1)-P(4)	2.1911(5)	Rh(1)-P(2)	2.1937(6)
P(1)-N(1)	1.606(2)	P(1)-C(15)	1.803(2)
P(1)-C(3)	1.808(2)	P(1)-C(9)	1.813(2)
P(2)-C(16)	1.829(2)	P(2)-C(22)	1.833(2)
P(2)-C(15)	1.875(2)	P(3)-N(2)	1.610(2)
P(3)-C(40)	1.802(2)	P(3)-C(34)	1.807(2)
P(3)-C(28)	1.809(2)	P(4)-C(41)	1.820(3)
P(4)-C(47)	1.830(3)	P(4)-C(40)	1.882(2)
N(1)-C(1)	1.480(3)	N(2)-C(2)	1.475(3)
C(1)-C(2)	1.520(3)	C(1)-H(1A)	0.9900
C(1)-H(1B)	0.9900	C(2)-H(2A)	0.9900
C(2)-H(2B)	0.9900	C(3)-C(4)	1.385(3)
C(3)-C(8)	1.385(3)	C(4)-C(5)	1.398(4)
C(4)-H(4)	0.9500	C(5)-C(6)	1.381(4)
C(5)-H(5)	0.9500	C(6)-C(7)	1.378(4)
C(6)-H(6)	0.9500	C(7)-C(8)	1.394(4)
C(7)-H(7)	0.9500	C(8)-H(8)	0.9500
C(9)-C(10)	1.394(3)	C(9)-C(14)	1.394(3)
C(10)-C(11)	1.390(3)	C(10)-H(10)	0.9500
C(11)-C(12)	1.381(4)	C(11)-H(11)	0.9500
C(12)-C(13)	1.383(4)	C(12)-H(12)	0.9500
C(13)-C(14)	1.391(3)	C(13)-H(13)	0.9500
C(14)-H(14)	0.9500	C(15)-H(15A)	0.9900
C(15)-H(15B)	0.9900	C(16)-C(17)	1.388(3)
C(16)-C(21)	1.400(3)	C(17)-C(18)	1.388(4)
C(17)-H(17)	0.9500	C(18)-C(19)	1.376(4)

ANNEXE

C(18)-H(18)	0.9500	C(19)-C(20)	1.391(4)	C(4)-C(3)-C(8)	119.8(2)	C(4)-C(3)-P(1)	120.0(2)
C(19)-H(19)	0.9500	C(20)-C(21)	1.374(4)	C(8)-C(3)-P(1)	120.1(2)	C(3)-C(4)-C(5)	119.5(2)
C(20)-H(20)	0.9500	C(21)-H(21)	0.9500	C(3)-C(4)-H(4)	120.3	C(5)-C(4)-H(4)	120.3
C(22)-C(23)	1.393(3)	C(22)-C(27)	1.394(3)	C(6)-C(5)-C(4)	120.1(3)	C(6)-C(5)-H(5)	120.0
C(23)-C(24)	1.383(3)	C(23)-H(23)	0.9500	C(4)-C(5)-H(5)	120.0	C(7)-C(6)-C(5)	120.8(3)
C(24)-C(25)	1.392(4)	C(24)-H(24)	0.9500	C(7)-C(6)-H(6)	119.6	C(5)-C(6)-H(6)	119.6
C(25)-C(26)	1.380(4)	C(25)-H(25)	0.9500	C(6)-C(7)-C(8)	119.1(3)	C(6)-C(7)-H(7)	120.5
C(26)-C(27)	1.378(4)	C(26)-H(26)	0.9500	C(8)-C(7)-H(7)	120.5	C(3)-C(8)-C(7)	120.7(3)
C(27)-H(27)	0.9500	C(28)-C(33)	1.387(3)	C(3)-C(8)-H(8)	119.6	C(7)-C(8)-H(8)	119.6
C(28)-C(29)	1.395(3)	C(29)-C(30)	1.388(4)	C(10)-C(9)-C(14)	119.3(2)	C(10)-C(9)-P(1)	121.9(2)
C(29)-H(29)	0.9500	C(30)-C(31)	1.381(4)	C(14)-C(9)-P(1)	118.7(2)	C(11)-C(10)-C(9)	120.2(2)
C(30)-H(30)	0.9500	C(31)-C(32)	1.375(4)	C(11)-C(10)-H(10)	119.9	C(9)-C(10)-H(10)	119.9
C(31)-H(31)	0.9500	C(32)-C(33)	1.390(4)	C(12)-C(11)-C(10)	120.0(3)	C(12)-C(11)-H(11)	120.0
C(32)-H(32)	0.9500	C(33)-H(33)	0.9500	C(10)-C(11)-H(11)	120.0	C(11)-C(12)-C(13)	120.5(2)
C(34)-C(35)	1.384(3)	C(34)-C(39)	1.401(3)	C(11)-C(12)-H(12)	119.7	C(13)-C(12)-H(12)	119.7
C(35)-C(36)	1.385(4)	C(35)-H(35)	0.9500	C(12)-C(13)-C(14)	119.7(3)	C(12)-C(13)-H(13)	120.1
C(36)-C(37)	1.389(4)	C(36)-H(36)	0.9500	C(14)-C(13)-H(13)	120.1	C(13)-C(14)-C(9)	120.4(3)
C(37)-C(38)	1.379(4)	C(37)-H(37)	0.9500	C(13)-C(14)-H(14)	119.8	C(9)-C(14)-H(14)	119.8
C(38)-C(39)	1.392(4)	C(38)-H(38)	0.9500	P(1)-C(15)-P(2)	106.6(1)	P(1)-C(15)-H(15A)	110.4
C(39)-H(39)	0.9500	C(40)-H(40A)	0.9900	P(2)-C(15)-H(15A)	110.4	P(1)-C(15)-H(15B)	110.4
C(40)-H(40B)	0.9900	C(41)-C(46)	1.390(4)	P(2)-C(15)-H(15B)	110.4	H(15A)-C(15)-H(15B)	108.6
C(41)-C(42)	1.403(3)	C(42)-C(43)	1.384(4)	C(17)-C(16)-C(21)	119.0(2)	C(17)-C(16)-P(2)	119.2(2)
C(42)-H(42)	0.9500	C(43)-C(44)	1.384(4)	C(21)-C(16)-P(2)	121.8(2)	C(16)-C(17)-C(18)	120.4(2)
C(43)-H(43)	0.9500	C(44)-C(45)	1.377(4)	C(16)-C(17)-H(17)	119.8	C(18)-C(17)-H(17)	119.8
C(44)-H(44)	0.9500	C(45)-C(46)	1.387(4)	C(19)-C(18)-C(17)	119.9(3)	C(19)-C(18)-H(18)	120.0
C(45)-H(45)	0.9500	C(46)-H(46)	0.9500	C(17)-C(18)-H(18)	120.0	C(18)-C(19)-C(20)	120.3(3)
C(47)-C(52)	1.384(4)	C(47)-C(48)	1.408(3)	C(18)-C(19)-H(19)	119.8	C(20)-C(19)-H(19)	119.8
C(48)-C(49)	1.398(4)	C(48)-H(48)	0.9500	C(21)-C(20)-C(19)	119.9(3)	C(21)-C(20)-H(20)	120.1
C(49)-C(50)	1.373(5)	C(49)-H(49)	0.9500	C(19)-C(20)-H(20)	120.1	C(20)-C(21)-C(16)	120.4(3)
C(50)-C(51)	1.372(4)	C(50)-H(50)	0.9500	C(20)-C(21)-H(21)	119.8	C(16)-C(21)-H(21)	119.8
C(51)-C(52)	1.395(4)	C(51)-H(51)	0.9500	C(23)-C(22)-C(27)	118.7(2)	C(23)-C(22)-P(2)	120.2(2)
C(52)-H(52)	0.9500	Cl(1)-C(53)	1.745(3)	C(27)-C(22)-P(2)	120.7(2)	C(24)-C(23)-C(22)	120.9(2)
Cl(2)-C(53)	1.755(3)	C(53)-H(53A)	0.9900	C(24)-C(23)-H(23)	119.5	C(22)-C(23)-H(23)	119.5
C(53)-H(53B)	0.9900	Cl(3)-C(54)	1.746(3)	C(23)-C(24)-C(25)	119.2(3)	C(23)-C(24)-H(24)	120.4
Cl(4)-C(54)	1.739(3)	C(54)-H(54A)	0.9900	C(25)-C(24)-H(24)	120.4	C(26)-C(25)-C(24)	120.4(2)
C(54)-H(54B)	0.9900	F(1)-B(1)	1.360(4)	C(26)-C(25)-H(25)	119.8	C(24)-C(25)-H(25)	119.8
F(2)-B(1)	1.370(3)	F(3)-B(1)	1.390(4)	C(27)-C(26)-C(25)	120.0(3)	C(27)-C(26)-H(26)	120.0
F(4)-B(1)	1.371(3)			C(25)-C(26)-H(26)	120.0	C(26)-C(27)-C(22)	120.7(2)
				C(26)-C(27)-H(27)	119.6	C(22)-C(27)-H(27)	119.6
				C(33)-C(28)-C(29)	118.5(2)	C(33)-C(28)-P(3)	119.1(2)
				C(29)-C(28)-P(3)	122.3(2)	C(30)-C(29)-C(28)	120.2(3)
				C(30)-C(29)-H(29)	119.9	C(28)-C(29)-H(29)	119.9
				C(31)-C(30)-C(29)	120.5(3)	C(31)-C(30)-H(30)	119.8
				C(29)-C(30)-H(30)	119.8	C(32)-C(31)-C(30)	120.0(2)
				C(32)-C(31)-H(31)	120.0	C(30)-C(31)-H(31)	120.0
				C(31)-C(32)-C(33)	119.7(3)	C(31)-C(32)-H(32)	120.1
				C(33)-C(32)-H(32)	120.1	C(28)-C(33)-C(32)	121.1(3)
				C(28)-C(33)-H(33)	119.4	C(32)-C(33)-H(33)	119.4
				C(35)-C(34)-C(39)	119.1(2)	C(35)-C(34)-P(3)	120.0(2)
				C(39)-C(34)-P(3)	120.8(2)	C(34)-C(35)-C(36)	120.4(2)
				C(34)-C(35)-H(35)	119.8	C(36)-C(35)-H(35)	119.8
				C(35)-C(36)-C(37)	120.0(3)	C(35)-C(36)-H(36)	120.0
				C(37)-C(36)-H(36)	120.0	C(38)-C(37)-C(36)	120.6(3)
				C(38)-C(37)-H(37)	119.7	C(36)-C(37)-H(37)	119.7
				C(37)-C(38)-C(39)	119.3(2)	C(37)-C(38)-H(38)	120.4
				C(39)-C(38)-H(38)	120.4	C(38)-C(39)-C(34)	120.6(2)
				C(38)-C(39)-H(39)	119.7	C(34)-C(39)-H(39)	119.7
				P(3)-C(40)-P(4)	107.5(1)	P(3)-C(40)-H(40A)	110.2
				P(4)-C(40)-H(40A)	110.2	P(3)-C(40)-H(40B)	110.2
				P(4)-C(40)-H(40B)	110.2	H(40A)-C(40)-H(40B)	108.5
				C(46)-C(41)-C(42)	118.6(2)	C(46)-C(41)-P(4)	119.3(2)
				C(42)-C(41)-P(4)	122.1(2)	C(43)-C(42)-C(41)	120.2(3)
				C(43)-C(42)-H(42)	119.9	C(41)-C(42)-H(42)	119.9
				C(42)-C(43)-C(44)	119.9(3)	C(42)-C(43)-H(43)	120.0
N(1)-Rh(1)-N(2)	80.55(7)	N(1)-Rh(1)-P(4)	170.30(5)				
N(2)-Rh(1)-P(4)	89.78(5)	N(1)-Rh(1)-P(2)	89.41(5)				
N(2)-Rh(1)-P(2)	169.92(5)	P(4)-Rh(1)-P(2)	100.28(2)				
N(1)-P(1)-C(15)	104.6(1)	N(1)-P(1)-C(3)	117.4(1)				
C(15)-P(1)-C(3)	107.0(1)	N(1)-P(1)-C(9)	113.0(1)				
C(15)-P(1)-C(9)	110.9(1)	C(3)-P(1)-C(9)	103.9(1)				
C(16)-P(2)-C(22)	102.7(1)	C(16)-P(2)-C(15)	101.9(1)				
C(22)-P(2)-C(15)	103.4(1)	C(16)-P(2)-Rh(1)	120.39(8)				
C(22)-P(2)-Rh(1)	120.87(7)	C(15)-P(2)-Rh(1)	104.80(7)				
N(2)-P(3)-C(40)	105.0(1)	N(2)-P(3)-C(34)	115.3(1)				
C(40)-P(3)-C(34)	108.6(1)	N(2)-P(3)-C(28)	114.7(1)				
C(40)-P(3)-C(28)	109.1(1)	C(34)-P(3)-C(28)	104.1(1)				
C(41)-P(4)-C(47)	104.3(1)	C(41)-P(4)-C(40)	101.4(1)				
C(47)-P(4)-C(40)	102.0(1)	C(41)-P(4)-Rh(1)	120.9(1)				
C(47)-P(4)-Rh(1)	119.67(8)	C(40)-P(4)-Rh(1)	105.35(7)				
C(1)-N(1)-P(1)	123.3(1)	C(1)-N(1)-Rh(1)	111.8(1)				
P(1)-N(1)-Rh(1)	117.6(1)	C(2)-N(2)-P(3)	122.6(2)				
C(2)-N(2)-Rh(1)	111.6(1)	P(3)-N(2)-Rh(1)	117.2(1)				
N(1)-C(1)-C(2)	108.1(2)	N(1)-C(1)-H(1A)	110.1				
C(2)-C(1)-H(1A)	110.1	N(1)-C(1)-H(1B)	110.1				
C(2)-C(1)-H(1B)	110.1	H(1A)-C(1)-H(1B)	108.4				
N(2)-C(2)-C(1)	108.7(2)	N(2)-C(2)-H(2A)	110.0				
C(1)-C(2)-H(2A)	110.0	N(2)-C(2)-H(2B)	110.0				
C(1)-C(2)-H(2B)	110.0	H(2A)-C(2)-H(2B)	108.3				

ANNEXE

C(44)-C(43)-H(43)	120.0	C(45)-C(44)-C(43)	120.7(3)
C(45)-C(44)-H(44)	119.7	C(43)-C(44)-H(44)	119.7
C(44)-C(45)-C(46)	119.5(3)	C(44)-C(45)-H(45)	120.3
C(46)-C(45)-H(45)	120.3	C(45)-C(46)-C(41)	121.1(2)
C(45)-C(46)-H(46)	119.5	C(41)-C(46)-H(46)	119.5
C(52)-C(47)-C(48)	118.6(3)	C(52)-C(47)-P(4)	120.0(2)
C(48)-C(47)-P(4)	120.8(2)	C(49)-C(48)-C(47)	118.8(3)
C(49)-C(48)-H(48)	120.6	C(47)-C(48)-H(48)	120.6
C(50)-C(49)-C(48)	121.5(3)	C(50)-C(49)-H(49)	119.2
C(48)-C(49)-H(49)	119.2	C(51)-C(50)-C(49)	119.9(3)
C(51)-C(50)-H(50)	120.1	C(49)-C(50)-H(50)	120.1
C(50)-C(51)-C(52)	119.6(3)	C(50)-C(51)-H(51)	120.2
C(52)-C(51)-H(51)	120.2	C(47)-C(52)-C(51)	121.5(3)
C(47)-C(52)-H(52)	119.3	C(51)-C(52)-H(52)	119.3
Cl(1)-C(53)-Cl(2)	112.3(2)	Cl(1)-C(53)-H(53A)	109.1
Cl(2)-C(53)-H(53A)	109.1	Cl(1)-C(53)-H(53B)	109.1
Cl(2)-C(53)-H(53B)	109.1	H(53A)-C(53)-H(53B)	107.9
Cl(4)-C(54)-Cl(3)	113.6(2)	Cl(4)-C(54)-H(54A)	108.8
Cl(3)-C(54)-H(54A)	108.8	Cl(4)-C(54)-H(54B)	108.8
Cl(3)-C(54)-H(54B)	108.8	H(54A)-C(54)-H(54B)	107.7
F(1)-B(1)-F(2)	110.0(2)	F(1)-B(1)-F(4)	110.0(3)
F(2)-B(1)-F(4)	109.4(2)	F(1)-B(1)-F(3)	108.6(3)
F(2)-B(1)-F(3)	109.5(2)	F(4)-B(1)-F(3)	109.4(3)

Table 4. Anisotropic displacement parameters ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) for ab695

atom	U11	U22	U33	U23	U13	U12
Rh(1)	19(1)	15(1)	17(1)	1(1)	-1(1)	-1(1)
P(1)	23(1)	18(1)	18(1)	2(1)	0(1)	0(1)
P(2)	21(1)	17(1)	20(1)	0(1)	-1(1)	0(1)
P(3)	21(1)	21(1)	18(1)	0(1)	0(1)	-2(1)
P(4)	25(1)	18(1)	19(1)	2(1)	-1(1)	-1(1)
N(1)	26(1)	16(1)	20(1)	3(1)	2(1)	0(1)
N(2)	23(1)	18(1)	19(1)	-3(1)	-1(1)	-3(1)
C(1)	31(1)	19(1)	22(1)	1(1)	1(1)	-1(1)
C(2)	31(1)	19(1)	25(1)	1(1)	-2(1)	-5(1)
C(3)	24(1)	19(1)	29(1)	3(1)	-5(1)	0(1)
C(4)	25(1)	33(1)	37(1)	6(1)	-4(1)	-2(1)
C(5)	27(2)	49(2)	48(2)	10(1)	2(1)	-3(1)
C(6)	27(1)	32(2)	65(2)	9(1)	-12(1)	-2(1)
C(7)	45(2)	34(2)	44(2)	-2(1)	-21(1)	1(1)
C(8)	37(2)	32(1)	29(1)	-5(1)	-5(1)	5(1)
C(9)	33(2)	26(1)	16(1)	0(1)	-2(1)	-5(1)
C(10)	31(1)	31(1)	23(1)	3(1)	0(1)	-2(1)
C(11)	35(2)	42(2)	23(1)	-2(1)	5(1)	-10(1)
C(12)	56(2)	34(2)	23(1)	0(1)	0(1)	0(1)
C(13)	58(2)	23(1)	28(1)	1(1)	-5(1)	-8(1)
C(14)	42(2)	23(1)	23(1)	0(1)	-1(1)	-1(1)
C(15)	25(1)	22(1)	20(1)	0(1)	3(1)	-1(1)
C(16)	22(1)	19(1)	28(1)	6(1)	-4(1)	-1(1)
C(17)	28(1)	28(1)	36(1)	3(1)	-4(1)	1(1)
C(18)	25(1)	50(2)	53(2)	9(2)	0(1)	-2(1)
C(19)	31(2)	51(2)	55(2)	14(2)	-14(2)	-13(1)
C(20)	45(2)	40(2)	39(2)	2(1)	-16(1)	-13(1)
C(21)	36(2)	28(1)	29(1)	0(1)	-7(1)	-3(1)
C(22)	25(1)	21(1)	21(1)	-3(1)	-1(1)	4(1)
C(23)	25(1)	25(1)	32(1)	3(1)	1(1)	1(1)
C(24)	39(2)	25(1)	42(2)	4(1)	-1(1)	5(1)
C(25)	43(2)	29(1)	37(1)	2(1)	-2(1)	13(1)
C(26)	26(1)	35(2)	40(2)	-3(1)	2(1)	7(1)
C(27)	27(1)	28(1)	32(1)	-2(1)	1(1)	-2(1)
C(28)	23(1)	24(1)	18(1)	-1(1)	-2(1)	0(1)

C(29)	34(2)	31(1)	26(1)	-3(1)	1(1)	3(1)
C(30)	45(2)	48(2)	25(1)	0(1)	7(1)	14(2)
C(31)	64(2)	34(1)	24(1)	-7(1)	-6(1)	17(2)
C(32)	57(2)	25(1)	38(2)	-6(1)	-2(2)	-4(1)
C(33)	40(2)	28(1)	28(1)	-3(1)	4(1)	-4(1)
C(34)	23(1)	21(1)	27(1)	3(1)	-1(1)	-4(1)
C(35)	24(1)	39(1)	23(1)	-3(1)	-2(1)	0(1)
C(36)	28(2)	52(2)	35(1)	-4(1)	4(1)	1(1)
C(37)	23(1)	45(2)	42(2)	2(1)	-4(1)	2(1)
C(38)	33(2)	43(2)	34(1)	4(1)	-10(1)	-2(1)
C(39)	27(1)	36(1)	23(1)	2(1)	-1(1)	2(1)
C(40)	25(1)	24(1)	19(1)	-1(1)	0(1)	-4(1)
C(41)	34(2)	23(1)	25(1)	-1(1)	-4(1)	2(1)
C(42)	43(2)	36(1)	25(1)	4(1)	-1(1)	9(1)
C(43)	58(2)	42(2)	32(1)	6(1)	-5(1)	22(2)
C(44)	54(2)	63(2)	39(2)	-3(2)	-5(2)	37(2)
C(45)	38(2)	65(2)	35(2)	-4(1)	-1(1)	22(2)
C(46)	38(2)	37(2)	27(1)	1(1)	-2(1)	7(1)
C(47)	34(2)	25(1)	19(1)	6(1)	-3(1)	-5(1)
C(48)	50(2)	25(1)	32(1)	1(1)	-7(1)	-10(1)
C(49)	75(3)	30(2)	41(2)	5(1)	-12(2)	-25(2)
C(50)	58(2)	54(2)	41(2)	10(2)	-9(2)	-37(2)
C(51)	37(2)	59(2)	44(2)	7(1)	-1(1)	-21(2)
C(52)	36(2)	34(2)	39(2)	4(1)	1(1)	-12(1)
Cl(1)	48(1)	54(1)	55(1)	-7(1)	-5(1)	-2(1)
Cl(2)	66(1)	52(1)	80(1)	-5(1)	16(1)	3(1)
C(53)	37(2)	74(2)	42(2)	-19(2)	-6(1)	8(2)
Cl(3)	65(1)	47(1)	102(1)	-1(1)	6(1)	15(1)
Cl(4)	40(1)	92(1)	54(1)	-5(1)	6(1)	-1(1)
C(54)	40(2)	59(2)	61(2)	19(2)	0(2)	2(2)
F(1)	56(1)	64(1)	128(2)	-19(1)	0(1)	-25(1)
F(2)	48(1)	56(1)	65(1)	9(1)	32(1)	4(1)
F(3)	58(1)	50(1)	65(1)	3(1)	-3(1)	22(1)
F(4)	91(2)	101(2)	32(1)	9(1)	-4(1)	44(1)
B(1)	29(2)	33(2)	31(2)	1(1)	3(1)	-1(1)

The anisotropic displacement factor exponent takes the form
 $2 \pi^2 [h^2 a^{*2} U(11) + \dots + 2 h k a^* b^* U(12)]$

Table 5. Hydrogen Coordinates ($\text{\AA} \times 10^4$) and equivalent isotropic displacement parameters ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) for ab695

atom	x	y	z	U(eq)
H(1A)	7194	2994	3124	29
H(1B)	8311	3225	2809	29
H(2A)	7138	2967	2015	30
H(2B)	6167	3396	2316	30
H(4)	9754	3999	3116	38
H(5)	11627	3960	3327	50
H(6)	12242	4080	4318	50
H(7)	11012	4182	5115	49
H(8)	9141	4189	4909	39
H(10)	5947	4219	4637	34
H(11)	5116	3439	5289	40
H(12)	5880	2368	5429	45
H(13)	7477	2067	4928	43
H(14)	8318	2846	4278	35
H(15A)	7843	5224	4329	27
H(15B)	6657	5074	4051	27
H(17)	9912	5410	2719	37
H(18)	11677	5768	2947	51
H(19)	12011	6373	3831	55

ANNEXE

H(20)	10574	6668	4475	50
H(21)	8810	6345	4235	37
H(23)	8205	6965	3107	33
H(24)	7125	7939	3070	42
H(25)	5256	7852	3263	44
H(26)	4490	6807	3510	41
H(27)	5570	5841	3555	35
H(29)	8647	3955	343	36
H(30)	9045	3079	-334	47
H(31)	7928	2125	-390	49
H(32)	6408	2041	233	48
H(33)	6007	2911	915	39
H(35)	5176	4432	2052	34
H(36)	3310	4602	1935	46
H(37)	2525	4557	974	44
H(38)	3605	4388	119	44
H(39)	5480	4221	234	34
H(40A)	7305	5171	718	27
H(40B)	8426	4838	945	27
H(42)	7148	6517	818	41
H(43)	5646	7199	602	53
H(44)	4119	7164	1226	62
H(45)	4081	6455	2069	55
H(46)	5582	5774	2291	41
H(48)	8179	6950	1877	43
H(49)	9814	7562	1852	58
H(50)	11439	7037	1609	61
H(51)	11461	5890	1356	56
H(52)	9856	5256	1400	43
H(53A)	4503	4308	3883	61
H(53B)	5277	4390	3305	61
H(54A)	141	3811	1206	64
H(54B)	-637	3963	1770	64

Table 1. Crystal data for **46**

Compound	ab807
Molecular formula	C ₅₂ H ₄₈ Cl ₂ N ₂ P ₄ Rh ₃ (CHCl ₃),BF ₄
Molecular weight	1443.53
Crystal habit	Orange Needle
Crystal dimensions(mm)	0.40x0.10x0.08
Crystal system	monoclinic
Space group	P 2 ₁ /c
a(Å)	10.806(1)
b(Å)	35.589(1)
c(Å)	16.434(1)
α(°)	90.00
β(°)	100.108(1)

γ(°)	90.00
V(Å ³)	6222.0(7)
Z	4
d(g·cm ⁻³)	1.541
F(000)	2912
μ(cm ⁻¹)	0.900
Absorption corrections	multi-scan ; 0.7147 min, 0.9315 max
Diffractometer	KappaCCD
X-ray source	MoKα
λ(Å)	0.71069
Monochromator	graphite
T (K)	150.0(1)
Scan mode	phi and omega scans
Maximum θ	30.03
HKL ranges	-15 15 ; -45 50 ; -23 17
Reflections measured	40501
Unique data	17688
Rint	0.0373
Reflections used	12337
Criterion	I > 2σ(I)
Refinement type	Fsqd
Hydrogen atoms	constr
Parameters refined	703
Reflections / parameter	17
wR2	0.1444
R1	0.0476
Weights a, b	0.0791 ; 0.0000
GoF	1.032
difference peak / hole (e Å ⁻³)	0.922(0.101) / -1.417(0.101)

Table 2. Atomic Coordinates (A x 10⁴) and equivalent isotropic displacement parameters (Å² x 10³) for ab807

atom	x	y	z	U(eq)
Rh(1)	2948(1)	1147(1)	8904(1)	19(1)
Cl(1)	1221(1)	1263(1)	9577(1)	23(1)
Cl(2)	4600(1)	957(1)	8228(1)	24(1)
P(1)	1193(1)	733(1)	7371(1)	23(1)

ANNEXE

P(2)	2278(1)	1496(1)	7733(1)	21(1)
P(3)	4279(1)	795(1)	10653(1)	22(1)
P(4)	4049(1)	1553(1)	9866(1)	21(1)
N(1)	1917(2)	705(1)	8300(1)	23(1)
N(2)	3493(2)	722(1)	9758(1)	22(1)
C(1)	1865(3)	384(1)	8852(2)	29(1)
C(2)	3156(3)	348(1)	9408(2)	29(1)
C(3)	1404(3)	305(1)	6831(2)	27(1)
C(4)	2627(3)	175(1)	6877(2)	34(1)
C(5)	2864(3)	-166(1)	6536(2)	43(1)
C(6)	1864(4)	-385(1)	6148(2)	48(1)
C(7)	665(4)	-259(1)	6102(2)	55(1)
C(8)	414(3)	84(1)	6438(2)	41(1)
C(9)	-462(3)	836(1)	7228(2)	27(1)
C(10)	-1015(3)	893(1)	7921(2)	29(1)
C(11)	-2282(3)	987(1)	7821(2)	36(1)
C(12)	-2977(3)	1025(1)	7040(2)	42(1)
C(13)	-2428(3)	972(1)	6351(2)	44(1)
C(14)	-1169(3)	878(1)	6434(2)	37(1)
C(15)	1927(2)	1123(1)	6943(2)	24(1)
C(16)	871(2)	1785(1)	7645(2)	26(1)
C(17)	34(3)	1818(1)	6898(2)	39(1)
C(18)	-1003(3)	2058(1)	6856(2)	48(1)
C(19)	-1196(3)	2261(1)	7534(2)	45(1)
C(20)	-367(3)	2230(1)	8265(2)	35(1)
C(21)	665(3)	1994(1)	8328(2)	29(1)
C(22)	3394(2)	1802(1)	7338(2)	24(1)
C(23)	4184(3)	1673(1)	6815(2)	35(1)
C(24)	5053(3)	1915(1)	6562(2)	43(1)
C(25)	5156(3)	2281(1)	6829(2)	42(1)
C(26)	4375(3)	2412(1)	7342(2)	41(1)
C(27)	3487(3)	2176(1)	7591(2)	34(1)
C(28)	3700(3)	501(1)	11390(2)	25(1)
C(29)	2437(3)	533(1)	11448(2)	40(1)
C(30)	1896(3)	287(1)	11938(2)	47(1)
C(31)	2600(3)	-2(1)	12346(2)	36(1)
C(32)	3844(3)	-45(1)	12275(2)	34(1)
C(33)	4398(3)	207(1)	11800(2)	28(1)
C(34)	5969(3)	733(1)	10789(2)	27(1)
C(35)	6739(3)	794(1)	11553(2)	34(1)
C(36)	8040(3)	778(1)	11624(2)	44(1)
C(37)	8557(3)	702(1)	10929(2)	43(1)
C(38)	7800(3)	640(1)	10172(2)	42(1)
C(39)	6498(3)	656(1)	10095(2)	31(1)
C(40)	4010(3)	1287(1)	10829(2)	24(1)
C(41)	5707(3)	1660(1)	9890(2)	26(1)
C(42)	6492(3)	1742(1)	10633(2)	42(1)
C(43)	7751(3)	1822(1)	10650(2)	52(1)
C(44)	8233(3)	1828(1)	9936(2)	48(1)
C(45)	7456(3)	1758(1)	9190(2)	48(1)
C(46)	6193(3)	1674(1)	9165(2)	36(1)
C(47)	3399(3)	2013(1)	10046(2)	25(1)
C(48)	3852(3)	2327(1)	9682(2)	31(1)
C(49)	3294(3)	2677(1)	9741(2)	41(1)
C(50)	2318(3)	2717(1)	10174(2)	43(1)
C(51)	1897(3)	2409(1)	10556(2)	39(1)
C(52)	2424(3)	2058(1)	10491(2)	31(1)
F(1)	745(2)	911(1)	5066(1)	50(1)
F(2)	1755(2)	1393(1)	4573(1)	63(1)
F(3)	-36(2)	1501(1)	5051(1)	68(1)
F(4)	-86(2)	1188(1)	3842(1)	62(1)
B(1)	579(3)	1254(1)	4637(2)	28(1)
Cl(3)	3204(1)	1599(1)	2760(1)	61(1)
Cl(4)	994(1)	2045(1)	2787(1)	70(1)

Cl(5)	806(1)	1390(1)	1769(1)	63(1)
C(53)	1572(4)	1594(1)	2707(2)	47(1)
Cl(6)	4446(1)	694(1)	5571(1)	88(1)
Cl(7)	3098(2)	110(1)	4561(1)	131(1)
Cl(8)	3920(2)	750(1)	3809(1)	122(1)
C(54)	3371(4)	583(2)	4672(2)	68(1)
Cl(9)	7195(1)	2213(1)	4275(1)	87(1)
Cl(10)	6245(1)	1451(1)	4235(1)	109(1)
Cl(11)	7210(2)	1747(1)	2857(1)	103(1)
C(55)	7349(4)	1750(1)	3931(2)	56(1)

U(eq) is defined as 1/3 the trace of the Uij tenso

Table 3. Bond lengths (A) and angles (deg) for ab807

Rh(1)-N(1)	2.077(2)	Rh(1)-N(2)	2.080(2)
Rh(1)-P(2)	2.2974(7)	Rh(1)-P(4)	2.3097(7)
Rh(1)-Cl(2)	2.3616(7)	Rh(1)-Cl(1)	2.3653(7)
P(1)-N(1)	1.591(2)	P(1)-C(3)	1.796(3)
P(1)-C(9)	1.801(3)	P(1)-C(15)	1.803(3)
P(2)-C(16)	1.818(3)	P(2)-C(22)	1.826(3)
P(2)-C(15)	1.848(3)	P(3)-N(2)	1.585(2)
P(3)-C(28)	1.794(3)	P(3)-C(40)	1.806(3)
P(3)-C(34)	1.814(3)	P(4)-C(41)	1.825(3)
P(4)-C(47)	1.826(3)	P(4)-C(40)	1.851(3)
N(1)-C(1)	1.467(4)	N(2)-C(2)	1.468(4)
C(1)-C(2)	1.533(4)	C(1)-H(1A)	0.9900
C(1)-H(1B)	0.9900	C(2)-H(2A)	0.9900
C(2)-H(2B)	0.9900	C(3)-C(4)	1.390(4)
C(3)-C(8)	1.393(4)	C(4)-C(5)	1.379(5)
C(4)-H(4)	0.9500	C(5)-C(6)	1.394(5)
C(5)-H(5)	0.9500	C(6)-C(7)	1.361(5)
C(6)-H(6)	0.9500	C(7)-C(8)	1.388(5)
C(7)-H(7)	0.9500	C(8)-H(8)	0.9500
C(9)-C(10)	1.390(4)	C(9)-C(14)	1.400(4)
C(10)-C(11)	1.390(4)	C(10)-H(10)	0.9500
C(11)-C(12)	1.376(4)	C(11)-H(11)	0.9500
C(12)-C(13)	1.380(5)	C(12)-H(12)	0.9500
C(13)-C(14)	1.385(4)	C(13)-H(13)	0.9500
C(14)-H(14)	0.9500	C(15)-H(15A)	0.9900
C(15)-H(15B)	0.9900	C(16)-C(17)	1.396(4)
C(16)-C(21)	1.398(4)	C(17)-C(18)	1.400(5)
C(17)-H(17)	0.9500	C(18)-C(19)	1.375(5)
C(18)-H(18)	0.9500	C(19)-C(20)	1.371(5)
C(19)-H(19)	0.9500	C(20)-C(21)	1.385(4)
C(20)-H(20)	0.9500	C(21)-H(21)	0.9500
C(22)-C(23)	1.390(4)	C(22)-C(27)	1.394(4)
C(23)-C(24)	1.389(4)	C(23)-H(23)	0.9500
C(24)-C(25)	1.372(5)	C(24)-H(24)	0.9500
C(25)-C(26)	1.375(5)	C(25)-H(25)	0.9500
C(26)-C(27)	1.390(4)	C(26)-H(26)	0.9500
C(27)-H(27)	0.9500	C(28)-C(29)	1.390(4)
C(28)-C(33)	1.390(4)	C(29)-C(30)	1.387(4)
C(29)-H(29)	0.9500	C(30)-C(31)	1.382(5)
C(30)-H(30)	0.9500	C(31)-C(32)	1.377(4)
C(31)-H(31)	0.9500	C(32)-C(33)	1.392(4)
C(32)-H(32)	0.9500	C(33)-H(33)	0.9500
C(34)-C(39)	1.389(4)	C(34)-C(35)	1.396(4)
C(35)-C(36)	1.391(4)	C(35)-H(35)	0.9500
C(36)-C(37)	1.384(5)	C(36)-H(36)	0.9500
C(37)-C(38)	1.380(5)	C(37)-H(37)	0.9500
C(38)-C(39)	1.392(4)	C(38)-H(38)	0.9500
C(39)-H(39)	0.9500	C(40)-H(40A)	0.9900
C(40)-H(40B)	0.9900	C(41)-C(46)	1.385(4)

ANNEXE

C(41)-C(42)	1.390(4)	C(42)-C(43)	1.386(4)	C(12)-C(13)-H(13)	119.7	C(14)-C(13)-H(13)	119.7
C(42)-H(42)	0.9500	C(43)-C(44)	1.363(5)	C(13)-C(14)-C(9)	118.9(3)	C(13)-C(14)-H(14)	120.5
C(43)-H(43)	0.9500	C(44)-C(45)	1.383(5)	C(9)-C(14)-H(14)	120.5	P(1)-C(15)-P(2)	109.2(1)
C(44)-H(44)	0.9500	C(45)-C(46)	1.391(4)	P(1)-C(15)-H(15A)	109.8	P(2)-C(15)-H(15A)	109.8
C(45)-H(45)	0.9500	C(46)-H(46)	0.9500	P(1)-C(15)-H(15B)	109.8	P(2)-C(15)-H(15B)	109.8
C(47)-C(52)	1.393(4)	C(47)-C(48)	1.398(4)	H(15A)-C(15)-H(15B)	108.3	C(17)-C(16)-C(21)	119.3(3)
C(48)-C(49)	1.394(5)	C(48)-H(48)	0.9500	C(17)-C(16)-P(2)	121.5(2)	C(21)-C(16)-P(2)	119.1(2)
C(49)-C(50)	1.379(5)	C(49)-H(49)	0.9500	C(16)-C(17)-C(18)	119.1(3)	C(16)-C(17)-H(17)	120.5
C(50)-C(51)	1.381(5)	C(50)-H(50)	0.9500	C(18)-C(17)-H(17)	120.5	C(19)-C(18)-C(17)	120.9(3)
C(51)-C(52)	1.386(4)	C(51)-H(51)	0.9500	C(19)-C(18)-H(18)	119.6	C(17)-C(18)-H(18)	119.6
C(52)-H(52)	0.9500	F(1)-B(1)	1.408(4)	C(20)-C(19)-C(18)	120.0(3)	C(20)-C(19)-H(19)	120.0
F(2)-B(1)	1.384(4)	F(3)-B(1)	1.355(4)	C(18)-C(19)-H(19)	120.0	C(19)-C(20)-C(21)	120.5(3)
F(4)-B(1)	1.396(4)	Cl(3)-C(53)	1.750(4)	C(19)-C(20)-H(20)	119.7	C(21)-C(20)-H(20)	119.7
Cl(4)-C(53)	1.736(4)	Cl(5)-C(53)	1.772(4)	C(20)-C(21)-C(16)	120.2(3)	C(20)-C(21)-H(21)	119.9
C(53)-H(53)	1.0000	Cl(6)-C(54)	1.756(4)	C(16)-C(21)-H(21)	119.9	C(23)-C(22)-C(27)	118.6(3)
Cl(7)-C(54)	1.712(5)	Cl(8)-C(54)	1.735(5)	C(23)-C(22)-P(2)	122.6(2)	C(27)-C(22)-P(2)	118.7(2)
C(54)-H(54)	1.0000	Cl(9)-C(55)	1.759(5)	C(24)-C(23)-C(22)	120.1(3)	C(24)-C(23)-H(23)	119.9
Cl(10)-C(55)	1.736(4)	Cl(11)-C(55)	1.745(4)	C(22)-C(23)-H(23)	119.9	C(25)-C(24)-C(23)	120.9(3)
C(55)-H(55)	1.0000			C(25)-C(24)-H(24)	119.6	C(23)-C(24)-H(24)	119.6
				C(24)-C(25)-C(26)	119.6(3)	C(24)-C(25)-H(25)	120.2
N(1)-Rh(1)-N(2)	80.5(1)	N(1)-Rh(1)-P(2)	86.85(7)	C(26)-C(25)-H(25)	120.2	C(25)-C(26)-C(27)	120.4(3)
N(2)-Rh(1)-P(2)	165.80(7)	N(1)-Rh(1)-P(4)	165.65(7)	C(25)-C(26)-H(26)	119.8	C(27)-C(26)-H(26)	119.8
N(2)-Rh(1)-P(4)	86.67(7)	P(2)-Rh(1)-P(4)	106.56(3)	C(26)-C(27)-C(22)	120.4(3)	C(26)-C(27)-H(27)	119.8
N(1)-Rh(1)-Cl(2)	86.79(7)	N(2)-Rh(1)-Cl(2)	87.76(7)	C(22)-C(27)-H(27)	119.8	C(29)-C(28)-C(33)	119.0(3)
P(2)-Rh(1)-Cl(2)	85.06(3)	P(4)-Rh(1)-Cl(2)	99.21(3)	C(29)-C(28)-P(3)	117.4(2)	C(33)-C(28)-P(3)	122.8(2)
N(1)-Rh(1)-Cl(1)	87.36(7)	N(2)-Rh(1)-Cl(1)	87.91(7)	C(30)-C(29)-C(28)	120.4(3)	C(30)-C(29)-H(29)	119.8
P(2)-Rh(1)-Cl(1)	98.02(2)	P(4)-Rh(1)-Cl(1)	85.73(3)	C(28)-C(29)-H(29)	119.8	C(31)-C(30)-C(29)	120.0(3)
Cl(2)-Rh(1)-Cl(1)	173.23(3)	N(1)-P(1)-C(3)	109.8(1)	C(31)-C(30)-H(30)	120.0	C(29)-C(30)-H(30)	120.0
N(1)-P(1)-C(9)	116.6(1)	C(3)-P(1)-C(9)	108.5(1)	C(32)-C(31)-C(30)	120.2(3)	C(32)-C(31)-H(31)	119.9
N(1)-P(1)-C(15)	104.3(1)	C(3)-P(1)-C(15)	110.9(1)	C(30)-C(31)-H(31)	119.9	C(31)-C(32)-C(33)	119.9(3)
C(9)-P(1)-C(15)	106.7(1)	C(16)-P(2)-C(22)	103.3(1)	C(31)-C(32)-H(32)	120.0	C(33)-C(32)-H(32)	120.0
C(16)-P(2)-C(15)	106.5(1)	C(22)-P(2)-C(15)	104.2(1)	C(28)-C(33)-C(32)	120.4(3)	C(28)-C(33)-H(33)	119.8
C(16)-P(2)-Rh(1)	120.5(1)	C(22)-P(2)-Rh(1)	119.26(8)	C(32)-C(33)-H(33)	119.8	C(39)-C(34)-C(35)	120.1(3)
C(15)-P(2)-Rh(1)	101.3(1)	N(2)-P(3)-C(28)	109.7(1)	C(39)-C(34)-P(3)	118.3(2)	C(35)-C(34)-P(3)	121.4(2)
N(2)-P(3)-C(40)	103.4(1)	C(28)-P(3)-C(40)	111.9(1)	C(36)-C(35)-C(34)	120.2(3)	C(36)-C(35)-H(35)	119.9
N(2)-P(3)-C(34)	117.3(1)	C(28)-P(3)-C(34)	108.0(1)	C(34)-C(35)-H(35)	119.9	C(37)-C(36)-C(35)	119.2(3)
C(40)-P(3)-C(34)	106.5(1)	C(41)-P(4)-C(47)	102.3(1)	C(37)-C(36)-H(36)	120.4	C(35)-C(36)-H(36)	120.4
C(41)-P(4)-C(40)	105.0(1)	C(47)-P(4)-C(40)	104.7(1)	C(38)-C(37)-C(36)	120.9(3)	C(38)-C(37)-H(37)	119.6
C(41)-P(4)-Rh(1)	122.1(1)	C(47)-P(4)-Rh(1)	120.3(1)	C(36)-C(37)-H(37)	119.6	C(37)-C(38)-C(39)	120.3(3)
C(40)-P(4)-Rh(1)	100.3(1)	C(1)-N(1)-P(1)	125.2(2)	C(37)-C(38)-H(38)	119.8	C(39)-C(38)-H(38)	119.8
C(1)-N(1)-Rh(1)	111.7(2)	P(1)-N(1)-Rh(1)	122.9(1)	C(34)-C(39)-C(38)	119.3(3)	C(34)-C(39)-H(39)	120.4
C(2)-N(2)-P(3)	124.6(2)	C(2)-N(2)-Rh(1)	111.9(2)	C(38)-C(39)-H(39)	120.4	P(3)-C(40)-P(4)	109.3(1)
P(3)-N(2)-Rh(1)	123.3(1)	N(1)-C(1)-C(2)	107.7(2)	P(3)-C(40)-H(40A)	109.8	P(4)-C(40)-H(40A)	109.8
N(1)-C(1)-H(1A)	110.2	C(2)-C(1)-H(1A)	110.2	P(3)-C(40)-H(40B)	109.8	P(4)-C(40)-H(40B)	109.8
N(1)-C(1)-H(1B)	110.2	C(2)-C(1)-H(1B)	110.2	H(40A)-C(40)-H(40B)	108.3	C(46)-C(41)-C(42)	118.9(3)
H(1A)-C(1)-H(1B)	108.5	N(2)-C(2)-C(1)	107.1(2)	C(46)-C(41)-P(4)	120.5(2)	C(42)-C(41)-P(4)	120.5(2)
N(2)-C(2)-H(2A)	110.3	C(1)-C(2)-H(2A)	110.3	C(43)-C(42)-C(41)	120.4(3)	C(43)-C(42)-H(42)	119.8
N(2)-C(2)-H(2B)	110.3	C(1)-C(2)-H(2B)	110.3	C(41)-C(42)-H(42)	119.8	C(44)-C(43)-C(42)	120.6(3)
H(2A)-C(2)-H(2B)	108.5	C(4)-C(3)-C(8)	118.8(3)	C(44)-C(43)-H(43)	119.7	C(42)-C(43)-H(43)	119.7
C(4)-C(3)-P(1)	117.3(2)	C(8)-C(3)-P(1)	123.7(2)	C(43)-C(44)-C(45)	119.7(3)	C(43)-C(44)-H(44)	120.1
C(5)-C(4)-C(3)	121.0(3)	C(5)-C(4)-H(4)	119.5	C(45)-C(44)-H(44)	120.1	C(44)-C(45)-C(46)	120.3(3)
C(3)-C(4)-H(4)	119.5	C(4)-C(5)-C(6)	119.6(3)	C(44)-C(45)-H(45)	119.8	C(46)-C(45)-H(45)	119.8
C(4)-C(5)-H(5)	120.2	C(6)-C(5)-H(5)	120.2	C(41)-C(46)-C(45)	120.1(3)	C(41)-C(46)-H(46)	120.0
C(7)-C(6)-C(5)	119.6(3)	C(7)-C(6)-H(6)	120.2	C(45)-C(46)-H(46)	120.0	C(52)-C(47)-C(48)	119.2(3)
C(5)-C(6)-H(6)	120.2	C(6)-C(7)-C(8)	121.3(3)	C(52)-C(47)-P(4)	122.4(2)	C(48)-C(47)-P(4)	118.3(2)
C(6)-C(7)-H(7)	119.3	C(8)-C(7)-H(7)	119.3	C(49)-C(48)-C(47)	119.8(3)	C(49)-C(48)-H(48)	120.1
C(7)-C(8)-C(3)	119.7(3)	C(7)-C(8)-H(8)	120.2	C(47)-C(48)-H(48)	120.1	C(50)-C(49)-C(48)	120.6(3)
C(3)-C(8)-H(8)	120.2	C(10)-C(9)-C(14)	120.3(3)	C(50)-C(49)-H(49)	119.7	C(48)-C(49)-H(49)	119.7
C(10)-C(9)-P(1)	118.9(2)	C(14)-C(9)-P(1)	120.7(2)	C(49)-C(50)-C(51)	119.6(3)	C(49)-C(50)-H(50)	120.2
C(9)-C(10)-C(11)	119.7(3)	C(9)-C(10)-H(10)	120.2	C(51)-C(50)-H(50)	120.2	C(50)-C(51)-C(52)	120.7(3)
C(11)-C(10)-H(10)	120.2	C(12)-C(11)-C(10)	119.8(3)	C(50)-C(51)-H(51)	119.7	C(52)-C(51)-H(51)	119.7
C(12)-C(11)-H(11)	120.1	C(10)-C(11)-H(11)	120.1	C(51)-C(52)-C(47)	120.2(3)	C(51)-C(52)-H(52)	119.9
C(11)-C(12)-C(13)	120.7(3)	C(11)-C(12)-H(12)	119.7	C(47)-C(52)-H(52)	119.9	F(3)-B(1)-F(2)	110.1(3)
C(13)-C(12)-H(12)	119.7	C(12)-C(13)-C(14)	120.5(3)	F(3)-B(1)-F(4)	111.3(3)	F(2)-B(1)-F(4)	108.5(3)

ANNEXE

F(3)-B(1)-F(1)	110.0(3)	F(2)-B(1)-F(1)	108.0(3)
F(4)-B(1)-F(1)	108.7(3)	Cl(4)-C(53)-Cl(3)	111.1(2)
Cl(4)-C(53)-Cl(5)	109.0(2)	Cl(3)-C(53)-Cl(5)	111.1(2)
Cl(4)-C(53)-H(53)	108.5	Cl(3)-C(53)-H(53)	108.5
Cl(5)-C(53)-H(53)	108.5	Cl(7)-C(54)-Cl(8)	109.1(2)
Cl(7)-C(54)-Cl(6)	112.7(3)	Cl(8)-C(54)-Cl(6)	109.9(3)
Cl(7)-C(54)-H(54)	108.4	Cl(8)-C(54)-H(54)	108.4
Cl(6)-C(54)-H(54)	108.4	Cl(10)-C(55)-Cl(11)	110.2(2)
Cl(10)-C(55)-Cl(9)	111.9(3)	Cl(11)-C(55)-Cl(9)	109.5(2)
Cl(10)-C(55)-H(55)	108.4	Cl(11)-C(55)-H(55)	108.4
Cl(9)-C(55)-H(55)	108.4		

Table 4. Anisotropic displacement parameters ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) for ab807

atom	U11	U22	U33	U23	U13	U12
Rh(1)	19(1)	18(1)	20(1)	0(1)	4(1)	0(1)
Cl(1)	23(1)	25(1)	23(1)	-1(1)	6(1)	1(1)
Cl(2)	20(1)	26(1)	26(1)	-1(1)	6(1)	1(1)
P(1)	20(1)	25(1)	24(1)	-3(1)	4(1)	-3(1)
P(2)	20(1)	21(1)	21(1)	1(1)	3(1)	0(1)
P(3)	23(1)	21(1)	24(1)	3(1)	3(1)	2(1)
P(4)	23(1)	19(1)	20(1)	0(1)	3(1)	0(1)
N(1)	23(1)	20(1)	25(1)	-2(1)	2(1)	-6(1)
N(2)	26(1)	16(1)	24(1)	4(1)	5(1)	4(1)
C(1)	35(2)	19(2)	33(2)	-1(1)	5(1)	-7(1)
C(2)	34(2)	20(2)	33(2)	1(1)	5(1)	0(1)
C(3)	28(1)	26(2)	25(1)	-2(1)	3(1)	-3(1)
C(4)	32(2)	35(2)	34(2)	-7(1)	1(1)	5(1)
C(5)	47(2)	41(2)	40(2)	-8(2)	3(2)	13(2)
C(6)	72(3)	31(2)	43(2)	-12(2)	10(2)	2(2)
C(7)	56(2)	46(3)	61(2)	-23(2)	3(2)	-13(2)
C(8)	33(2)	39(2)	49(2)	-16(2)	4(1)	-8(2)
C(9)	22(1)	25(2)	33(2)	-1(1)	5(1)	-6(1)
C(10)	26(1)	31(2)	31(2)	-5(1)	5(1)	-3(1)
C(11)	28(1)	37(2)	45(2)	-7(2)	12(1)	-1(1)
C(12)	21(1)	45(2)	59(2)	12(2)	5(1)	3(1)
C(13)	28(2)	60(3)	41(2)	15(2)	-2(1)	-1(2)
C(14)	25(1)	51(2)	34(2)	8(2)	4(1)	-3(1)
C(15)	22(1)	29(2)	22(1)	-2(1)	5(1)	-1(1)
C(16)	22(1)	26(2)	29(1)	6(1)	4(1)	1(1)
C(17)	35(2)	43(2)	35(2)	-1(2)	-3(1)	4(2)
C(18)	35(2)	50(3)	52(2)	5(2)	-11(2)	11(2)
C(19)	30(2)	37(2)	69(2)	2(2)	7(2)	11(2)
C(20)	33(2)	26(2)	47(2)	2(1)	15(1)	3(1)
C(21)	30(1)	25(2)	33(2)	5(1)	10(1)	2(1)
C(22)	21(1)	26(2)	22(1)	5(1)	-1(1)	0(1)
C(23)	34(2)	32(2)	43(2)	4(2)	16(1)	-2(1)
C(24)	35(2)	46(2)	52(2)	9(2)	20(2)	-1(2)
C(25)	30(2)	43(2)	51(2)	15(2)	4(2)	-8(2)
C(26)	41(2)	27(2)	54(2)	3(2)	5(2)	-13(2)
C(27)	34(2)	32(2)	34(2)	0(1)	6(1)	-7(1)
C(28)	26(1)	24(2)	24(1)	3(1)	5(1)	1(1)
C(29)	26(2)	39(2)	57(2)	21(2)	11(1)	7(1)
C(30)	29(2)	52(2)	60(2)	24(2)	12(2)	3(2)
C(31)	39(2)	33(2)	37(2)	7(1)	10(1)	-7(1)
C(32)	39(2)	27(2)	38(2)	7(1)	8(1)	4(1)
C(33)	29(1)	26(2)	29(1)	4(1)	8(1)	5(1)
C(34)	27(1)	20(2)	35(2)	8(1)	4(1)	2(1)
C(35)	32(2)	32(2)	36(2)	4(1)	0(1)	-2(1)
C(36)	29(2)	42(2)	54(2)	11(2)	-8(2)	-4(2)
C(37)	23(1)	43(2)	62(2)	12(2)	2(2)	3(2)
C(38)	32(2)	42(2)	54(2)	11(2)	16(2)	11(2)

C(39)	27(1)	33(2)	34(2)	9(1)	6(1)	7(1)
C(40)	28(1)	20(2)	23(1)	2(1)	7(1)	2(1)
C(41)	25(1)	23(2)	31(1)	0(1)	5(1)	-3(1)
C(42)	33(2)	60(3)	31(2)	8(2)	2(1)	-14(2)
C(43)	31(2)	74(3)	48(2)	14(2)	-4(2)	-16(2)
C(44)	26(2)	45(2)	72(3)	5(2)	9(2)	-8(2)
C(45)	47(2)	47(2)	57(2)	-13(2)	28(2)	-20(2)
C(46)	38(2)	37(2)	36(2)	-7(1)	11(1)	-17(2)
C(47)	32(1)	18(1)	22(1)	-2(1)	-2(1)	0(1)
C(48)	38(2)	22(2)	31(2)	1(1)	2(1)	-1(1)
C(49)	56(2)	23(2)	38(2)	4(1)	-4(2)	1(2)
C(50)	57(2)	23(2)	42(2)	-4(2)	-9(2)	13(2)
C(51)	44(2)	37(2)	35(2)	-10(2)	3(1)	9(2)
C(52)	38(2)	26(2)	27(1)	-5(1)	3(1)	3(1)
F(1)	67(1)	47(1)	37(1)	-1(1)	9(1)	-12(1)
F(2)	61(1)	59(2)	71(2)	-1(1)	18(1)	-18(1)
F(3)	79(2)	72(2)	56(1)	-13(1)	18(1)	14(1)
F(4)	87(2)	63(2)	33(1)	-1(1)	0(1)	-23(1)
B(1)	35(2)	27(2)	24(2)	-5(1)	11(1)	-7(2)
Cl(3)	64(1)	68(1)	48(1)	-5(1)	6(1)	15(1)
Cl(4)	78(1)	44(1)	87(1)	-18(1)	15(1)	14(1)
Cl(5)	66(1)	59(1)	69(1)	-23(1)	26(1)	-21(1)
C(53)	74(3)	34(2)	39(2)	0(2)	28(2)	0(2)
Cl(6)	67(1)	116(1)	75(1)	-24(1)	-5(1)	-29(1)
Cl(7)	184(2)	139(2)	55(1)	22(1)	-17(1)	-109(1)
Cl(8)	236(2)	62(1)	72(1)	-1(1)	36(1)	-50(1)
C(54)	40(2)	107(4)	55(2)	-23(3)	3(2)	11(2)
Cl(9)	95(1)	70(1)	99(1)	-15(1)	23(1)	-1(1)
Cl(10)	86(1)	112(1)	120(1)	60(1)	-4(1)	-38(1)
Cl(11)	154(2)	102(1)	47(1)	3(1)	4(1)	-11(1)
C(55)	58(2)	53(3)	53(2)	10(2)	-1(2)	-7(2)

The anisotropic displacement factor exponent takes the form
 $2 \pi^2 [h^2 a^{*2} U_{11} + \dots + 2 h k a^* b^* U_{12}]$

Table 5. Hydrogen Coordinates ($\text{\AA} \times 10^4$) and equivalent isotropic displacement parameters ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) for ab807

atom	x	y	z	U(eq)
H(1A)	1663	152	8525	35
H(1B)	1206	425	9192	35
H(2A)	3120	164	9855	35
H(2B)	3790	262	9082	35
H(4)	3309	322	7148	41
H(5)	3704	-251	6566	52
H(6)	2019	-622	5917	58
H(7)	-13	-409	5835	66
H(8)	-429	168	6400	49
H(10)	-530	868	8459	35
H(11)	-2666.0002	1025	8292	43
H(12)	-3843	1088	6973	51
H(13)	-2919	1000	5815	53
H(14)	-790.0001	842	5960	44
H(15A)	1357	1222	6452	29
H(15B)	2714	1039	6769	29
H(17)	166	1680	6426	46
H(18)	-1580.0001	2081	6351	58

ANNEXE

H(19)	-1903	2422	7497	55
H(20)	-501	2371	8732	41
H(21)	1234	1974	8838	34
H(23)	4129	1420	6630	42
H(24)	5583	1826	6200	51
H(25)	5764	2442	6661	50
H(26)	4443	2665	7526	49
H(27)	2940	2271	7937	40
H(29)	1941	725	11150	48
H(30)	1041	317	11993	56
H(31)	2226	-172	12676	43
H(32)	4323	-246.0000	12551	41
H(33)	5258	179	11756	34
H(35)	6373	847	12026	41
H(36)	8566	818	12143	52
H(37)	9445	691	10973	52
H(38)	8169	588	9701	50
H(39)	5977	614	9575	38
H(40A)	4667	1382	11277	28
H(40B)	3182	1319	11000	28
H(42)	6164	1742	11133	50
H(43)	8283	1873	11162	63
H(44)	9098	1881	9953	57
H(45)	7787	1767	8691	58
H(46)	5662	1626	8650	44
H(48)	4538	2303	9395	37
H(49)	3588	2889	9481	49
H(50)	1938	2956	10209	52
H(51)	1240	2438	10865	47
H(52)	2119	1847	10750	37
H(53)	1374	1441	3177	56
H(54)	2556	710	4702	82
H(55)	8207	1657	4177	67

Table 1. Crystal data for **47**

Compound	ab1009
Molecular formula	C ₅₂ H ₄₈ Cl ₂ N ₂ P ₄ Rh,Cl,C ₂ H ₃ N
Molecular weight	1221.55
Crystal habit	Orange Needle
Crystal dimensions(mm)	0.32x0.04x0.04
Crystal system	orthorombic
Space group	P21212
a(Å)	19.416(1)
b(Å)	24.922(1)
c(Å)	10.803(1)
α(°)	90.00

β(°)	90.00
γ(°)	90.00
V(Å ³)	5227.4(6)
Z	4
d(g-cm ⁻³)	1.552
F(000)	2504
μ(cm ⁻¹)	0.799
Absorption corrections	multi-scan ; 0.7841 min, 0.9687 max
Diffractometer	KappaCCD
X-ray source	MoKα
λ(Å)	0.71069
Monochromator	graphite
T (K)	150.0(1)
Scan mode	phi and omega scans
Maximum θ	25.01
HKL ranges	-22 22 ; -29 29 ; -12 12
Reflections measured	8882
Unique data	8882
Rint	0.1246
Reflections used	5203
Criterion	I > 2σ(I)
Refinement type	Fsqd
Hydrogen atoms	mixed
Parameters refined	560
Reflections / parameter	9
wR2	0.1394
R1	0.0610
Flack's parameter	-0.10(5)
Weights a, b	0.0595 ; 0.0000
GoF	0.931
difference peak / hole (e Å ⁻³)	0.842(0.106) / -0.426(0.106)

Table 2. Atomic Coordinates (A x 10⁴) and equivalent isotropic displacement parameters (A² x 10³) for ab1009

atom	x	y	z	U(eq)
------	---	---	---	-------

ANNEXE

Rh(1)	-651(1)	-2508(1)	3109(1)	24(1)
Cl(1)	-1027(1)	-2951(1)	4907(2)	27(1)
Cl(2)	-402(1)	-2070(1)	1221(2)	27(1)
P(1)	-1365(1)	-3509(1)	1690(2)	27(1)
P(2)	16(1)	-3249(1)	2741(2)	26(1)
P(3)	-1328(1)	-1401(1)	4068(2)	28(1)
P(4)	60(1)	-1902(1)	4098(2)	27(1)
N(1)	-1440(3)	-2908(3)	2175(6)	30(2)
N(2)	-1454(3)	-1956(3)	3399(6)	24(2)
C(1)	-2026(4)	-2531(4)	1956(7)	33(2)
C(2)	-2130(4)	-2191(3)	3075(8)	29(2)
C(3)	-2111(4)	-3908(4)	2070(10)	31(2)
C(4)	-2327(4)	-3893(4)	3302(8)	31(2)
C(5)	-2931(5)	-4156(4)	3670(10)	48(3)
C(6)	-3327(5)	-4433(4)	2730(10)	54(3)
C(7)	-3126(5)	-4446(4)	1530(10)	40(3)
C(8)	-2522(5)	-4171(4)	1170(10)	38(2)
C(9)	-1197(4)	-3581(4)	70(7)	24(2)
C(10)	-1078(4)	-4107(4)	-424(8)	34(2)
C(11)	-919(4)	-4153(4)	-1703(8)	39(3)
C(12)	-898(4)	-3716(4)	-2447(8)	37(3)
C(13)	-992(4)	-3210(4)	-1946(8)	37(2)
C(14)	-1125(4)	-3144(4)	-677(8)	31(2)
C(15)	-651(4)	-3785(4)	2520(7)	32(2)
C(16)	609(4)	-3261(3)	1419(7)	27(2)
C(17)	685(5)	-3727(4)	735(7)	37(2)
C(18)	1205(5)	-3753(5)	-160(10)	51(3)
C(19)	1627(5)	-3307(5)	-340(10)	43(3)
C(20)	1521(5)	-2864(4)	326(8)	36(2)
C(21)	1014(4)	-2823(4)	1224(8)	27(2)
C(22)	544(4)	-3510(4)	3983(8)	30(2)
C(23)	1220(5)	-3318(4)	4120(8)	35(2)
C(24)	1622(5)	-3470(4)	5110(10)	48(3)
C(25)	1322(5)	-3818(4)	6009(8)	40(3)
C(26)	685(4)	-4027(4)	5905(8)	32(2)
C(27)	285(4)	-3864(4)	4910(8)	32(2)
C(28)	-1787(4)	-882(4)	3280(10)	31(2)
C(29)	-1800(5)	-912(4)	1990(10)	42(3)
C(30)	-2148(5)	-508(4)	1310(10)	45(3)
C(31)	-2457(5)	-90(4)	1860(10)	45(3)
C(32)	-2451(4)	-49(4)	3100(10)	58(3)
C(33)	-2095(5)	-460(4)	3860(10)	44(3)
C(34)	-1515(4)	-1378(4)	5698(7)	24(2)
C(35)	-1804(4)	-1832(4)	6248(8)	30(2)
C(36)	-1912(5)	-1841(5)	7480(10)	49(3)
C(37)	-1746(5)	-1393(5)	8210(10)	56(3)
C(38)	-1460(5)	-937(4)	7710(10)	44(3)
C(39)	-1335(5)	-936(4)	6431(8)	41(3)
C(40)	-426(4)	-1276(3)	3859(7)	27(2)
C(41)	223(4)	-1955(4)	5754(7)	24(2)
C(42)	263(4)	-1494(4)	6488(8)	39(3)
C(43)	412(5)	-1538(4)	7760(10)	43(3)
C(44)	532(4)	-2040(5)	8253(8)	45(3)
C(45)	510(4)	-2489(5)	7545(7)	35(2)
C(46)	346(4)	-2446(4)	6299(7)	28(2)
C(47)	912(4)	-1725(4)	3487(8)	32(2)

C(48)	959(5)	-1438(4)	2370(10)	37(2)
C(49)	1629(5)	-1343(4)	1970(10)	52(3)
C(50)	2201(5)	-1487(4)	2490(10)	47(3)
C(51)	2153(5)	-1777(4)	3570(10)	47(3)
C(52)	1515(4)	-1908(4)	4080(10)	31(2)
Cl(3)	0	-5000	1394(3)	38(1)
Cl(4)	-5000	-5000	4561(2)	18(1)

U(eq) is defined as 1/3 the trace of the U_{ij} tensor.

Table 3. Bond lengths (Å) and angles (deg) for ab1009

Rh(1)-N(1)	2.087(7)	Rh(1)-N(2)	2.102(6)
Rh(1)-P(2)	2.291(2)	Rh(1)-P(4)	2.308(2)
Rh(1)-Cl(1)	2.351(2)	Rh(1)-Cl(2)	2.362(2)
P(1)-N(1)	1.593(8)	P(1)-C(15)	1.787(8)
P(1)-C(9)	1.790(8)	P(1)-C(3)	1.807(8)
P(2)-C(22)	1.809(8)	P(2)-C(16)	1.835(8)
P(2)-C(15)	1.88(1)	P(3)-N(2)	1.578(7)
P(3)-C(28)	1.79(1)	P(3)-C(40)	1.794(8)
P(3)-C(34)	1.799(8)	P(4)-C(41)	1.822(8)
P(4)-C(47)	1.836(8)	P(4)-C(40)	1.840(8)
N(1)-C(1)	1.50(1)	N(2)-C(2)	1.48(1)
C(1)-C(2)	1.49(1)	C(1)-H(1A)	0.9900
C(1)-H(1B)	0.9900	C(2)-H(2A)	0.9900
C(2)-H(2B)	0.9900	C(3)-C(4)	1.39(1)
C(3)-C(8)	1.42(1)	C(4)-C(5)	1.40(1)
C(4)-H(4)	0.9500	C(5)-C(6)	1.45(1)
C(5)-H(5)	0.9500	C(6)-C(7)	1.35(1)
C(6)-H(6)	0.9500	C(7)-C(8)	1.41(1)
C(7)-H(7)	0.9500	C(8)-H(8)	0.9500
C(9)-C(14)	1.36(1)	C(9)-C(10)	1.43(1)
C(10)-C(11)	1.42(1)	C(10)-H(10)	0.9500
C(11)-C(12)	1.35(1)	C(11)-H(11)	0.9500
C(12)-C(13)	1.38(1)	C(12)-H(12)	0.9500
C(13)-C(14)	1.40(1)	C(13)-H(13)	0.9500
C(14)-H(14)	0.9500	C(15)-H(15A)	0.9900
C(15)-H(15B)	0.9900	C(16)-C(21)	1.36(1)
C(16)-C(17)	1.38(1)	C(17)-C(18)	1.40(1)
C(17)-H(17)	0.9500	C(18)-C(19)	1.39(1)
C(18)-H(18)	0.9500	C(19)-C(20)	1.33(1)
C(19)-H(19)	0.9500	C(20)-C(21)	1.39(1)
C(20)-H(20)	0.9500	C(21)-H(21)	0.9500
C(22)-C(23)	1.41(1)	C(22)-C(27)	1.43(1)
C(23)-C(24)	1.38(1)	C(23)-H(23)	0.9500
C(24)-C(25)	1.43(1)	C(24)-H(24)	0.9500
C(25)-C(26)	1.35(1)	C(25)-H(25)	0.9500
C(26)-C(27)	1.39(1)	C(26)-H(26)	0.9500
C(27)-H(27)	0.9500	C(28)-C(33)	1.37(1)
C(28)-C(29)	1.40(1)	C(29)-C(30)	1.42(1)
C(29)-H(29)	0.9500	C(30)-C(31)	1.34(1)
C(30)-H(30)	0.9500	C(31)-C(32)	1.34(1)
C(31)-H(31)	0.9500	C(32)-C(33)	1.49(1)
C(32)-H(32)	0.9500	C(33)-H(33)	0.9500
C(34)-C(35)	1.39(1)	C(34)-C(39)	1.40(1)
C(35)-C(36)	1.35(1)	C(35)-H(35)	0.9500
C(36)-C(37)	1.40(1)	C(36)-H(36)	0.9500

ANNEXE

C(37)-C(38)	1.38(1)	C(37)-H(37)	0.9500	C(9)-C(10)-H(10)	121.0	C(12)-C(11)-C(10)	121(1)
C(38)-C(39)	1.40(1)	C(38)-H(38)	0.9500	C(12)-C(11)-H(11)	119.3	C(10)-C(11)-H(11)	119.3
C(39)-H(39)	0.9500	C(40)-H(40A)	0.9900	C(11)-C(12)-C(13)	120(1)	C(11)-C(12)-H(12)	120.1
C(40)-H(40B)	0.9900	C(41)-C(46)	1.38(1)	C(13)-C(12)-H(12)	120.1	C(12)-C(13)-C(14)	121(1)
C(41)-C(42)	1.40(1)	C(42)-C(43)	1.41(1)	C(12)-C(13)-H(13)	119.6	C(14)-C(13)-H(13)	119.6
C(42)-H(42)	0.9500	C(43)-C(44)	1.38(1)	C(9)-C(14)-C(13)	120(1)	C(9)-C(14)-H(14)	119.9
C(43)-H(43)	0.9500	C(44)-C(45)	1.36(1)	C(13)-C(14)-H(14)	119.9	P(1)-C(15)-P(2)	109.0(5)
C(44)-H(44)	0.9500	C(45)-C(46)	1.39(1)	P(1)-C(15)-H(15A)	109.9	P(2)-C(15)-H(15A)	109.9
C(45)-H(45)	0.9500	C(46)-H(46)	0.9500	P(1)-C(15)-H(15B)	109.9	P(2)-C(15)-H(15B)	109.9
C(47)-C(48)	1.41(1)	C(47)-C(52)	1.41(1)	H(15A)-C(15)-H(15B)	108.3	C(21)-C(16)-C(17)	121.9(8)
C(48)-C(49)	1.39(1)	C(48)-H(48)	0.9500	C(21)-C(16)-P(2)	118.0(7)	C(17)-C(16)-P(2)	119.7(7)
C(49)-C(50)	1.30(1)	C(49)-H(49)	0.9500	C(16)-C(17)-C(18)	119(1)	C(16)-C(17)-H(17)	120.6
C(50)-C(51)	1.37(1)	C(50)-H(50)	0.9500	C(18)-C(17)-H(17)	120.6	C(19)-C(18)-C(17)	119(1)
C(51)-C(52)	1.40(1)	C(51)-H(51)	0.9500	C(19)-C(18)-H(18)	120.5	C(17)-C(18)-H(18)	120.5
C(52)-H(52)	0.9500			C(20)-C(19)-C(18)	120(1)	C(20)-C(19)-H(19)	120.1
				C(18)-C(19)-H(19)	120.1	C(19)-C(20)-C(21)	123(1)
				C(19)-C(20)-H(20)	118.4	C(21)-C(20)-H(20)	118.4
N(1)-Rh(1)-N(2)	80.9(3)	N(1)-Rh(1)-P(2)	86.9(2)	C(16)-C(21)-C(20)	117(1)	C(16)-C(21)-H(21)	121.3
N(2)-Rh(1)-P(2)	166.6(2)	N(1)-Rh(1)-P(4)	167.2(2)	C(20)-C(21)-H(21)	121.3	C(23)-C(22)-C(27)	117.8(8)
N(2)-Rh(1)-P(4)	86.9(2)	P(2)-Rh(1)-P(4)	105.66(8)	C(23)-C(22)-P(2)	119.0(7)	C(27)-C(22)-P(2)	122.9(6)
N(1)-Rh(1)-Cl(1)	87.0(2)	N(2)-Rh(1)-Cl(1)	87.4(2)	C(24)-C(23)-C(22)	121(1)	C(24)-C(23)-H(23)	119.4
P(2)-Rh(1)-Cl(1)	86.55(8)	P(4)-Rh(1)-Cl(1)	96.34(8)	C(22)-C(23)-H(23)	119.4	C(23)-C(24)-C(25)	118(1)
N(1)-Rh(1)-Cl(2)	87.3(2)	N(2)-Rh(1)-Cl(2)	88.8(2)	C(23)-C(24)-H(24)	121.1	C(25)-C(24)-H(24)	121.1
P(2)-Rh(1)-Cl(2)	96.12(8)	P(4)-Rh(1)-Cl(2)	88.60(8)	C(26)-C(25)-C(24)	123.6(8)	C(26)-C(25)-H(25)	118.2
Cl(1)-Rh(1)-Cl(2)	173.56(8)	N(1)-P(1)-C(15)	105.5(4)	C(24)-C(25)-H(25)	118.2	C(25)-C(26)-C(27)	118(1)
N(1)-P(1)-C(9)	115.6(4)	C(15)-P(1)-C(9)	108.1(4)	C(25)-C(26)-H(26)	121.1	C(27)-C(26)-H(26)	121.1
N(1)-P(1)-C(3)	111.7(4)	C(15)-P(1)-C(3)	107.1(4)	C(26)-C(27)-C(22)	121.8(8)	C(26)-C(27)-H(27)	119.1
C(9)-P(1)-C(3)	108.4(4)	C(22)-P(2)-C(16)	102.5(4)	C(22)-C(27)-H(27)	119.1	C(33)-C(28)-C(29)	120(1)
C(22)-P(2)-C(15)	103.3(4)	C(16)-P(2)-C(15)	108.8(4)	C(33)-C(28)-P(3)	123.8(7)	C(29)-C(28)-P(3)	116.6(7)
C(22)-P(2)-Rh(1)	118.7(3)	C(16)-P(2)-Rh(1)	120.2(3)	C(28)-C(29)-C(30)	119(1)	C(28)-C(29)-H(29)	120.4
C(15)-P(2)-Rh(1)	101.9(3)	N(2)-P(3)-C(28)	109.7(4)	C(30)-C(29)-H(29)	120.4	C(31)-C(30)-C(29)	123(1)
N(2)-P(3)-C(40)	104.2(4)	C(28)-P(3)-C(40)	107.6(4)	C(31)-C(30)-H(30)	118.6	C(29)-C(30)-H(30)	118.6
N(2)-P(3)-C(34)	116.4(4)	C(28)-P(3)-C(34)	110.0(4)	C(30)-C(31)-C(32)	120(1)	C(30)-C(31)-H(31)	120.2
C(40)-P(3)-C(34)	108.4(4)	C(41)-P(4)-C(47)	102.3(4)	C(32)-C(31)-H(31)	120.2	C(31)-C(32)-C(33)	121(1)
C(41)-P(4)-C(40)	106.8(4)	C(47)-P(4)-C(40)	102.0(4)	C(31)-C(32)-H(32)	119.8	C(33)-C(32)-H(32)	119.8
C(41)-P(4)-Rh(1)	120.7(3)	C(47)-P(4)-Rh(1)	122.0(3)	C(28)-C(33)-C(32)	119(1)	C(28)-C(33)-H(33)	120.7
C(40)-P(4)-Rh(1)	100.6(3)	C(1)-N(1)-P(1)	127.5(6)	C(32)-C(33)-H(33)	120.7	C(35)-C(34)-C(39)	119.8(8)
C(1)-N(1)-Rh(1)	109.6(5)	P(1)-N(1)-Rh(1)	122.8(4)	C(35)-C(34)-P(3)	118.2(7)	C(39)-C(34)-P(3)	121.8(7)
C(2)-N(2)-P(3)	126.4(5)	C(2)-N(2)-Rh(1)	111.3(5)	C(36)-C(35)-C(34)	120(1)	C(36)-C(35)-H(35)	120.1
P(3)-N(2)-Rh(1)	121.8(3)	C(2)-C(1)-N(1)	109.4(6)	C(34)-C(35)-H(35)	120.1	C(35)-C(36)-C(37)	120(1)
C(2)-C(1)-H(1A)	109.8	N(1)-C(1)-H(1A)	109.8	C(35)-C(36)-H(36)	119.9	C(37)-C(36)-H(36)	119.9
C(2)-C(1)-H(1B)	109.8	N(1)-C(1)-H(1B)	109.8	C(38)-C(37)-C(36)	122(1)	C(38)-C(37)-H(37)	119.0
H(1A)-C(1)-H(1B)	108.2	N(2)-C(2)-C(1)	107.3(6)	C(36)-C(37)-H(37)	119.0	C(37)-C(38)-C(39)	117(1)
N(2)-C(2)-H(2A)	110.2	C(1)-C(2)-H(2A)	110.2	C(37)-C(38)-H(38)	121.3	C(39)-C(38)-H(38)	121.3
N(2)-C(2)-H(2B)	110.2	C(1)-C(2)-H(2B)	110.2	C(38)-C(39)-C(34)	121(1)	C(38)-C(39)-H(39)	119.6
H(2A)-C(2)-H(2B)	108.5	C(4)-C(3)-C(8)	119.8(8)	C(34)-C(39)-H(39)	119.6	P(3)-C(40)-P(4)	109.6(4)
C(4)-C(3)-P(1)	116.4(7)	C(8)-C(3)-P(1)	123.3(7)	P(3)-C(40)-H(40A)	109.8	P(4)-C(40)-H(40A)	109.8
C(3)-C(4)-C(5)	120.4(8)	C(3)-C(4)-H(4)	119.8	P(3)-C(40)-H(40B)	109.8	P(4)-C(40)-H(40B)	109.8
C(5)-C(4)-H(4)	119.8	C(4)-C(5)-C(6)	118(1)	H(40A)-C(40)-H(40B)	108.2	C(46)-C(41)-C(42)	118.5(8)
C(4)-C(5)-H(5)	121.0	C(6)-C(5)-H(5)	121.0	C(46)-C(41)-P(4)	120.9(7)	C(42)-C(41)-P(4)	120.4(7)
C(7)-C(6)-C(5)	122(1)	C(7)-C(6)-H(6)	119.0	C(41)-C(42)-C(43)	120(1)	C(41)-C(42)-H(42)	119.9
C(5)-C(6)-H(6)	119.0	C(6)-C(7)-C(8)	119(1)	C(43)-C(42)-H(42)	119.9	C(44)-C(43)-C(42)	119(1)
C(6)-C(7)-H(7)	120.4	C(8)-C(7)-H(7)	120.4	C(44)-C(43)-H(43)	120.8	C(42)-C(43)-H(43)	120.8
C(7)-C(8)-C(3)	120.3(8)	C(7)-C(8)-H(8)	119.8	C(45)-C(44)-C(43)	122(1)	C(45)-C(44)-H(44)	119.1
C(3)-C(8)-H(8)	119.8	C(14)-C(9)-C(10)	119.6(8)	C(43)-C(44)-H(44)	119.1	C(44)-C(45)-C(46)	120(1)
C(14)-C(9)-P(1)	121.2(7)	C(10)-C(9)-P(1)	119.0(7)	C(44)-C(45)-H(45)	120.3	C(46)-C(45)-H(45)	120.3
C(11)-C(10)-C(9)	118(1)	C(11)-C(10)-H(10)	121.0	C(41)-C(46)-C(45)	121(1)	C(41)-C(46)-H(46)	119.3

ANNEXE

C(45)-C(46)-H(46)	119.3	C(48)-C(47)-C(52)	120.1(8)
C(48)-C(47)-P(4)	119.3(7)	C(52)-C(47)-P(4)	120.5(7)
C(49)-C(48)-C(47)	115(1)	C(49)-C(48)-H(48)	122.7
C(47)-C(48)-H(48)	122.7	C(50)-C(49)-C(48)	128(1)
C(50)-C(49)-H(49)	116.0	C(48)-C(49)-H(49)	116.0
C(49)-C(50)-C(51)	117(1)	C(49)-C(50)-H(50)	121.4
C(51)-C(50)-H(50)	121.4	C(50)-C(51)-C(52)	121(1)
C(50)-C(51)-H(51)	119.3	C(52)-C(51)-H(51)	119.3
C(51)-C(52)-C(47)	119(1)	C(51)-C(52)-H(52)	120.7
C(47)-C(52)-H(52)	120.7		

Table 4. Anisotropic displacement parameters ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) for ab1009

atom	U11	U22	U33	U23	U13	U12
Rh(1)	24(1)	28(1)	20(1)	0(1)	0(1)	0(1)
Cl(1)	29(1)	31(1)	19(1)	0(1)	3(1)	1(1)
Cl(2)	29(1)	31(1)	21(1)	5(1)	1(1)	1(1)
P(1)	26(1)	30(2)	23(1)	-3(1)	-4(1)	-2(1)
P(2)	25(1)	29(1)	24(1)	2(1)	3(1)	3(1)
P(3)	25(1)	31(2)	26(1)	-2(1)	2(1)	1(1)
P(4)	25(1)	30(2)	26(1)	2(1)	-1(1)	1(1)
N(1)	28(4)	29(5)	32(5)	5(4)	3(3)	5(4)
N(2)	24(4)	21(4)	26(4)	-4(3)	-6(3)	0(3)
C(1)	31(4)	36(5)	33(5)	14(6)	-10(4)	7(5)
C(2)	30(5)	33(6)	24(5)	-6(5)	4(5)	1(4)
C(3)	19(5)	38(6)	36(6)	12(5)	-2(5)	-7(4)
C(4)	20(5)	46(7)	28(6)	-12(5)	7(4)	-3(4)
C(5)	60(7)	39(7)	45(6)	15(6)	29(6)	-4(6)
C(6)	38(6)	14(6)	110(10)	1(6)	1(7)	-6(5)
C(7)	35(6)	53(8)	32(6)	-4(5)	6(5)	-8(5)
C(8)	35(6)	53(7)	26(5)	-12(5)	2(5)	-5(5)
C(9)	26(5)	23(6)	24(5)	-6(5)	8(4)	11(4)
C(10)	29(5)	46(7)	29(5)	5(5)	-1(4)	15(5)
C(11)	42(6)	50(7)	26(6)	-16(5)	2(5)	7(5)
C(12)	30(6)	60(8)	20(5)	16(6)	0(4)	8(5)
C(13)	47(6)	36(6)	27(5)	9(5)	7(5)	4(5)
C(14)	44(6)	22(6)	27(5)	3(4)	-5(4)	4(4)
C(15)	28(5)	46(6)	21(4)	-3(4)	5(4)	2(5)
C(16)	27(5)	28(6)	27(5)	8(4)	9(4)	3(5)
C(17)	38(5)	48(7)	26(5)	-9(5)	10(5)	-16(5)
C(18)	68(8)	56(8)	29(6)	-19(6)	10(6)	-5(6)
C(19)	39(6)	60(10)	28(6)	9(6)	9(5)	-19(6)
C(20)	40(6)	34(7)	34(6)	2(5)	5(5)	-12(5)
C(21)	24(5)	27(6)	31(5)	9(4)	11(5)	-4(4)
C(22)	20(5)	34(6)	35(5)	-1(5)	-3(5)	5(4)
C(23)	37(6)	44(7)	23(5)	-3(5)	-2(5)	6(5)
C(24)	43(6)	70(10)	32(6)	-23(6)	-5(5)	9(6)
C(25)	56(7)	47(7)	18(5)	5(5)	-25(5)	-1(5)
C(26)	19(5)	48(6)	27(5)	7(5)	-10(5)	-5(5)
C(27)	36(5)	35(6)	25(5)	-6(5)	-12(4)	2(4)
C(28)	30(5)	28(6)	35(6)	-4(5)	3(5)	3(4)
C(29)	64(7)	37(7)	24(6)	2(5)	9(5)	9(5)
C(30)	53(7)	43(7)	37(6)	11(6)	-7(5)	4(6)
C(31)	47(6)	53(8)	34(6)	23(6)	3(6)	16(5)
C(32)	34(6)	37(7)	100(10)	-15(8)	33(7)	16(5)

C(33)	46(6)	44(7)	41(6)	12(6)	7(5)	-2(5)
C(34)	20(5)	27(6)	23(5)	-3(5)	-4(4)	6(4)
C(35)	25(5)	34(7)	31(6)	-13(5)	-4(4)	11(4)
C(36)	66(8)	52(8)	28(6)	-3(6)	10(5)	-4(6)
C(37)	80(8)	55(8)	34(6)	-4(7)	14(6)	-5(6)
C(38)	56(7)	36(7)	42(7)	3(5)	12(5)	-16(5)
C(39)	41(6)	47(7)	34(6)	0(5)	22(5)	8(5)
C(40)	34(5)	26(6)	20(5)	6(4)	0(4)	12(4)
C(41)	9(4)	46(7)	17(5)	-7(5)	-4(4)	4(4)
C(42)	43(6)	40(7)	32(6)	-1(5)	-16(4)	-8(5)
C(43)	44(6)	40(7)	44(7)	-2(5)	3(5)	7(5)
C(44)	38(6)	75(8)	23(5)	-1(6)	7(5)	14(6)
C(45)	42(6)	37(6)	25(4)	3(6)	-4(4)	6(6)
C(46)	32(4)	26(6)	28(5)	-4(5)	-7(4)	-2(5)
C(47)	28(5)	30(6)	38(6)	-3(5)	10(5)	1(4)
C(48)	33(5)	35(6)	44(6)	3(5)	8(5)	-2(5)
C(49)	57(7)	53(8)	46(7)	12(6)	14(6)	-5(6)
C(50)	23(6)	54(8)	64(8)	6(7)	8(5)	0(5)
C(51)	46(7)	43(7)	51(7)	-3(6)	1(5)	3(5)
C(52)	33(6)	25(6)	36(6)	-9(5)	11(5)	1(4)
Cl(3)	42(2)	19(2)	52(2)	0	0	8(2)
Cl(4)	27(2)	2(2)	25(2)	0	0	7(1)

The anisotropic displacement factor exponent takes the form
 $2 \pi^2 [h^2 a^{*2} U(11) + \dots + 2 h k a^* b^* U(12)]$

Table 5. Hydrogen Coordinates ($\text{\AA} \times 10^4$) and equivalent isotropic displacement parameters ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) for ab1009

atom	x	y	z	U(eq)
H(1A)	-1926	-2301	1231	40
H(1B)	-2451	-2737	1780	40
H(2A)	-2468	-1903	2899	35
H(2B)	-2306	-2411	3768	35
H(4)	-2063	-3703	3898	38
H(5)	-3078	-4152	4505	57
H(6)	-3741	-4611	2957	64
H(7)	-3388.0002	-4639	935	48
H(8)	-2390	-4162	329	46
H(10)	-1106	-4416	89	41
H(11)	-825.0001	-4497	-2042	47
H(12)	-820	-3757	-3310	44
H(13)	-965	-2903	-2466	44
H(14)	-1165	-2794	-338.0000	37
H(15A)	-452	-4089	2050	38
H(15B)	-807	-3920	3334	38
H(17)	389	-4025	870	45
H(18)	1271	-4069	-635	61
H(19)	1987	-3319	-932	51
H(20)	1807	-2561.9998	176	43
H(21)	952	-2503	1685	33
H(23)	1403	-3078	3520	42
H(24)	2083	-3348	5191	58
H(25)	1586	-3908	6718	49
H(26)	514	-4277	6494	38

ANNEXE

H(27)	-175	-3992	4843	39
H(29)	-1578	-1199	1570	50
H(30)	-2162	-534	435	53
H(31)	-2680	176	1368	54
H(32)	-2675.0002	245	3486	70
H(33)	-2082	-429	4739	52
H(35)	-1923.9999	-2133	5755	36
H(36)	-2102	-2152	7855	59
H(37)	-1835.0001	-1404.0001	9069	67
H(38)	-1351.0001	-635	8205	53
H(39)	-1125	-632	6057	49
H(40A)	-269	-1001.0001	4458	32
H(40B)	-341	-1139	3013	32
H(42)	190	-1151	6127	46
H(43)	429	-1227	8276	51
H(44)	633	-2073	9110	54
H(45)	607	-2829	7899	42
H(46)	318	-2763.0002	5809	34
H(48)	566	-1318	1925	45
H(49)	1673	-1149	1213	62
H(50)	2635	-1395.0001	2145	57
H(51)	2561	-1890	3974	56
H(52)	1488	-2117	4815	37